ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON
M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

164. BAND, 3./4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben April 1933

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (A)

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

M. Ussanowitsch und *F. Terpugow*, Elektrochemische Untersuchungen ätherischer Lösungen. VI. Das System: Antimontrichlorid-Äthyläther. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 3. 33.)

M. Ussanowitsch und *R. Rosentreter*, Elektrochemische Untersuchungen ätherischer Lösungen. VII. Das System: Arsentribomid-Methyläthyläther. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 3. 33.)

R. Eisenschitz, Nachtrag zu der Arbeit: Über mehrphasige Gleichgewichte in Systemen, die durch Membranen unterteilt sind. (Eingegangen am 16. 3. 33.)

C. Faurholt und *J. C. Jespersen*, Studien über Monoalkylkarbonate. V. Mono-n-propylkarbonat. V. (Eingegangen am 10. 3. 33.)

H. Reichardt, Elektrokinetische Vorgänge in engen Kapillaren. (Eingegangen am 22. 3. 33.)

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Kryoskopische Effekte in gemischten Lösungsmitteln und ihre Beziehung zur Löslichkeit der Zusätze.

Von

Otto Anders.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Zugleich als Dissertation gedruckt.)

(Eingegangen am 31. 1. 33.)

Nach (erneuter) Festlegung der Gefrierkurve des Systems Essigsäure—Benzol wurden eutektischen und eutektfernen Essigsäure—Benzol-Gemischen als dritte Komponente Natriumchromat, Jod, Schwefel, Silberperchlorat zugesetzt. Nach dem Ausfrieren zeigte die flüssige Phase Verschiebungen der Zusammensetzung, Aussalz- (Verdrängungs-) Effekte, die den vorher in der Arbeit festgestellten Löslichkeiten der Zusatzkomponenten entsprechen. Natriumchromat erwies sich in den hier angewandten Lösungen — besonders in reiner Essigsäure — als stark dissoziiert. Silberperchlorat ist assoziiert und geht zu einem kleinen Betrag mit dem Benzol in feste Lösung.

I. Einleitung.

Setzt man einem aus zwei Komponenten gemischten Lösungsmittel einen dritten Stoff zu, so ergibt sich ebenso ein osmotischer Effekt wie bei einem einheitlichen Lösungsmittel. Für Kryohydrate hat Roloff[1]) diesen Effekt untersucht.

Bei idealem Verhalten ist anzunehmen, dass ein Zusatz in einem gemischten Lösungsmittel genau so wirkt, wie wenn er einem einheitlichen Lösungsmittel zugesetzt worden wäre.

In den meisten Fällen zeigen sich Abweichungen vom idealen Verhalten. Das gilt sogar für nicht dissoziierende Lösungsmittel, wie Teubner[2]) an Dampfdrucken und Drucker und Weissbach[3]) an Siedepunkten nachgewiesen haben. In der vorliegenden Arbeit ist das Verhalten von Zusätzen in einem binären Lösungsmittel beim Gefrierpunkt, und zwar beim einfachen Falle des Kryohydrats, untersucht worden.

Wenn nichtideales Verhalten vorliegt, so müssen die anomalen Effekte verschieden sein je nachdem, wie sich die einzelnen Zusätze zu den beiden Komponenten des Lösungsmittelgemisches verhalten. Aus den beiden letztgenannten Arbeiten (Drucker und Weissbach,

¹) Roloff, Z. physikal. Ch. **17**, 325. 1895. ²) Teubner, Diss., Leipzig 1929.
³) Drucker und Weissbach, Z. physikal. Ch. **117**, 209. 1925.

Teubner) geht hervor, dass der Dampfdruck des Stoffes abnorm vermindert wird, in dem sich der Zusatz besser löst. Infolgedessen wird beim Ausfrieren mehr von diesem Stoff in der Lösung zurückbleiben, der Bodenkörper wird zu wenig davon enthalten. Das führt zu einer Verschiebung der Zusammensetzung des Kryohydrats.

Unter diesem Gesichtspunkt mussten Stoffe gesucht werden, die sich den beiden Komponenten des Lösungsgemisches gegenüber verschieden verhalten. Es war demnach zu untersuchen:

1. Die Erstarrungskurve des reinen binären Gemisches.
2. Die Löslichkeit der Zusätze in den Komponenten und ihren Gemischen.
3. Die Gefrierpunktsänderung durch solche Zusätze.
4. Die Zusammensetzung der Phasen nach dem Gefriervorgang.

Die Untersuchung wurde vorgenommen an dem System Essigsäure—Benzol. Die käufliche Essigsäure wurde durch mehrmaliges Ausfrierenlassen gereinigt, bis ihr Schmelzpunkt über 16·55° C lag. Beim Benzol „Kahlbaum thiophenfrei" genügte einmaliges Umkristallisieren. Der Schmelzpunkt lag dann oberhalb 5·35° C.

Als Zusätze zur Erniedrigung der eutektischen Temperatur dienten Natriumchromat, Jod, Stangenschwefel und Silberperchlorat.

Zur Messung der Temperaturen über +6° C benutzte ich ein in Hundertstelgrade eingeteiltes Beckmann-Thermometer, für Benzol und die kryohydratischen Temperaturen ein in Fünfzigstelgrade eingeteiltes Thermometer, dessen Skala von —14° bis +6° C reicht. Demnach können alle Temperaturablesungen als auf 0·002° C genau gelten.

Die feste Phase wurde von der flüssigen bei den ersten Versuchen durch Abgiessen, bei den späteren Versuchen, dem weitaus grössten Teil, durch Absaugen der flüssigen Phase getrennt.

Alle gewonnenen Phasen wurden analysiert in bezug auf Essigsäure und auf gelöste Substanz, der Benzolgehalt wurde als Differenz gegen 100% ermittelt. Die Essigsäure bestimmte ich acidimetrisch, das Natriumchromat und das Jod jodometrisch. Schwefel liess sich als Trockenrückstand leicht gravimetrisch bestimmen. Anfangs versuchte ich, den Na_2CrO_4-Gehalt nach dem Glühen des Trockenrückstands gravimetrisch zu ermitteln. Es trat aber regelmässig teilweise Reduktion des Salzes durch die noch vorhandenen Anteile Essigsäure ein.

Von jeder Probe machte ich drei Parallelbestimmungen, jede mit besonderer Einwaage. Die drei Essigsäurewerte stimmten durchschnittlich auf etwa 0·2% untereinander überein. Bei den Bestimmungen der zugesetzten Substanz war die Streuung erheblich grösser (das 10- bis 15fache), weil deren Mengen klein waren.

Die Wägungen wurden auf geeichten Gewichtssatz und auf den luftleeren Raum bezogen, die Bürettenablesungen auf Bürettenabweichung und Kohlensäuregehalt des destillierten Wassers korrigiert und auf 15° C bezogen.

II. Die Erstarrungskurve Benzol—Eisessig[1]).

A. Die Versuche.

Es wurden nur Bestimmungen des untersten Teils vorgenommen, von −3° C abwärts. Die lineare Extrapolation beider Zweige des Diagramms führt aber praktisch genau auf die Erstarrungstemperaturen der reinen Komponenten (vgl. Abschn. B). Die Depression ist also, wie schon M. Roloff[2]) und mit weniger reinem Material A. Dahms[3]) fanden, durchweg proportional der numerischen Zusammensetzung.

Tabelle 1.

Erstarrungspunkte von Benzol—Essigsäure-Gemischen.

Nr.	t	Prozent Essigsäure	Nr.	t	Prozent Essigsäure
1	− 7·607	33·661	9	− 5·924	29·283
2	− 4·906	26·673	10	− 4·394	25·222
3	− 9·140	37·727	11	− 7·856	35·256
4	− 4·387	45·451	12	− 7·804	34·200
5	− 4·829	44·548	13	− 6·853	31·826
6	− 5·854	41·520	14	− 5·676	41·017
7	− 7·955	36·312	15	− 7·821	37·612
8	− 7·860	34·461	16	− 3·510	45·937

Bei einigen weiteren Bestimmungen (Tabelle 2, dazu Fig. 1) wurden wiederholt Punkte gefunden, die auf ein ganz dicht oberhalb des Eutektikums liegendes Erstarrungstemperaturmaximum deuten. Dieses glaube ich als reell betrachten zu sollen, es kommt aber für die späteren Ergebnisse und Überlegungen nicht in Betracht.

Tabelle 2. Eutektnahe Erstarrungspunkte von Benzol—Essigsäure-Gemischen (Fig. 1).

Nr.	t	Prozent Essigsäure	Nr.	t	Prozent Essigsäure
1	− 7·840	36·083	6	− 7·837	35·203
2	− 7·839	35·461	7	− 7·831	35·259
3	− 7·991	35·969	8	− 7·887	34·702
4	− 8·269	35·608	9	− 7·601	33·896
5	− 7·831	35·920			

[1]) Dieses System wurde nach systematischer Durchforschung der Literatur ausgewählt. Eine **316** Nummern umfassende Zusammenstellung von binären Systemen, die Eutektika bilden, ist der Dissertation als Anhang beigefügt.
[2]) M. Roloff, Z. physikal. Ch. **17**, 325. 1895. [3]) A. Dahms, Wied. Ann. **54**, 486. 1895.

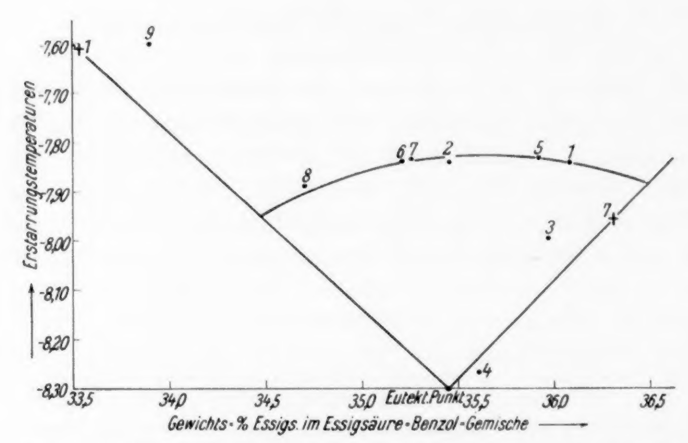


Fig. 1. Schmelzpunkte eutektnaher Essigsäure—Benzol-Gemische.
+ + sind die Punkte 1 und 7 der Tabelle 1.

B. Theoretische Betrachtungen zur Erstarrungskurve des binären Gemisches.

1. Die Geradlinigkeit der Erstarrungskurven bedeutet für jeden Zweig praktische Konstanz der Molardepressionen E_E der Säure durch Benzol und E_B des Benzols durch die Säure über das ganze Temperaturintervall, wobei die Konzentrationen m auf Kilogramm des Lösungsmittels bezogen sind. Man findet am kryohydratischen Punkt, wo $t = -8{\cdot}3°$ C und der Prozentgehalt des Eisessigs gleich 35·45 ist:

$$m_E = \frac{64{\cdot}5}{78} \cdot \frac{1000}{35{\cdot}5} = 23{\cdot}3 \qquad E_E = \frac{25{\cdot}0}{23{\cdot}3} = 1{\cdot}06$$

und

$$m_B = \frac{35{\cdot}5}{60} \cdot \frac{1000}{64{\cdot}5} = 9{\cdot}18 \qquad E_B = \frac{13{\cdot}7}{9{\cdot}18} = 1{\cdot}49.$$

Im Vergleich mit den theoretischen Molardepressionen $E'_E = 3{\cdot}5$ und $E'_B = 4{\cdot}7$ ergibt sich also

$$\frac{E_E}{E'_E} = \frac{1{\cdot}06}{3{\cdot}5} = 0{\cdot}30, \qquad \frac{E_B}{E'_B} = \frac{1{\cdot}49}{4{\cdot}7} = 0{\cdot}32.$$

Beide Stoffe verhalten sich demnach im ganzen Intervall so, als wenn jeder im anderen trimer gelöst wäre.

2. Die eben angeführten, späterhin nötigen Molardepressionen bei der eutektischen Temperatur E'_E und E'_B erhält man aus den Schmelz-

wärmen und den Differenzen der spezifischen Wärmen, wie sie in der Literatur vorliegen, zu

$$E'_E = \frac{1{\cdot}985 \cdot 265^2}{43{\cdot}6 - 25 \cdot 0{\cdot}14} = 3{\cdot}48, \qquad E'_B = \frac{1{\cdot}985 \cdot 265^2}{30{\cdot}0} = 4{\cdot}65.$$

3. Gilt die lineare Mischungsregel, verhalten sich also die dem binären Gemisch zugefügten Fremdstoffe ideal[1]), so beträgt die molare Gefrierpunktserniedrigung des Kryohydrats

$$E = E'_E \cdot 0{\cdot}355 + E'_B \cdot 0{\cdot}645 = 4{\cdot}25^\circ.$$

III. Löslichkeiten.

Für Natriumchromat wurden die Werte der Tabelle 3 gefunden.

Tabelle 3.

Löslichkeit von Natriumchromat in Benzol—Essigsäure-Gemischen bei 0°, 15° und 28° C.

t in °C	Gef. Essigsäuregehalt in Gewichtsprozent	Daraus berechneter Prozentgehalt des Gemisches an Essigsäure	Prozentgehalt der gesättigten Lösung an Na_2CrO_4
0	13·620	13·627	0·054
0	27·490	27·599	0·395
0	47·917	49·773	3·728
15	11·641	11·649	0·074
15	28·994	29·264	0·863
15	49·275	53·186	7·354
28	11·473	11·489	0·138
28	27·793	28·154	1·282
28	47·794	52·378	8·750

Die Umrechnung dieser Zahlen auf Löslichkeiten bei konstanten Gehalten an Eisessig ergibt nahezu lineare Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei Jod konnte wegen Erstarrung der eutektfernen Gemische die 0°-Isotherme nur an drei Punkten bestimmt werden. Die Resultate zeigt Tabelle 4.

[1]) Vgl. Nernst, Z. physikal. Ch. **11**, 1. 1893. Drucker und Weissbach, Z. physikal. Ch. **117**, 209. 1925.

Tabelle 4.

Löslichkeit von Jod in Benzol, Essigsäure und ihren Gemischen bei 0°, 20° und 30° C.

t in °C	Gef. Essigsäuregehalt in Gewichtsprozent	Daraus berechneter Gewichtsprozentgehalt des Lösungsmittels an Essigsäure	Prozentgehalt der gesättigten Lösung an Jod (Gewichtsprozent)
0	20·930	21·788	3·892
0	46·477	47·961	3·156
0	56·384	58·263	3·224
20	0	0	8·152
20	19·987	21·516	7·107
20	36·639	39·045	6·162
20	57·343	59·761	4·048
20	73·137	75·407	3·011
20	—	100·0	1·727
30	0	0	11·642
30	19·289	21·371	9·745
30	39·437	42·681	7·597
30	55·405	58·624	5·492
30	74·343	77·623	4·224
30	—	100·0	2·706

Interpolation ergab wie beim Natriumchromat fast lineare Abhängigkeit von der Temperatur.

Auch für Schwefel konnte — aus demselben Grunde — bei 0° C nur ein Punkt bestimmt werden. Die Resultate zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5.

Löslichkeit von Schwefel in Benzol, Essigsäure und ihren Gemischen bei 0°, 20° und 30° C.

t in °C	Gef. Essigsäuregehalt in Gewichtsprozent	Daraus berechneter Gewichtsprozentgehalt des Lösungsmittelgemisches an Essigsäure	Gewichtsprozent Schwefel in der gesättigten Lösung
0	39·734	39·855	0·307
20	0	0	1·768
20	37·364	37·566	0·541
20	70·671	70·783	0·156
20	—	100·0	0·032
30	0	0	2·019
30	37·533	37·759	0·603
30	67·634	67·760	0·186
30	—	100·0	0·037

Für Silberperchlorat genügte je eine Bestimmung der Löslichkeit in den reinen Komponenten bei 19·8° C; die gesättigte Eisessiglösung enthielt 44·40% $AgClO_4$, die gesättigte Benzollösung 11·74% $AgClO_4$.

IV. Die Gefrierpunktserniedrigung von Eisessig durch Natriumchromat.

Die starke Hygroskopie des Eisessigs, gegen deren Einfluss die Versuche anfangs nicht genügend geschützt worden waren, gab Veranlassung zur Verwerfung der 35 Versuche der ersten Serie[1]). Auch bei den im folgenden mitgeteilten, unter besonders grosser Vorsicht gewonnenen Resultaten der zweiten Serie kann die Depression bis zu einigen Zentigraden falsch sein.

Es bedeuten a Gramme, $m = \frac{a}{162}$ Mole Na_2CrO_4 in 100 g Eisessig, G die Gramme Lösungsmittel, t_0 den Gefrierpunkt des reinen Eisessigs, Δ dessen Depression durch den Zusatz.

Tabelle 6.

Gefrierpunktsdepression von Eisessig durch Na_2CrO_4.

2. Serie. $G = 20·7$ g.

t_0	a	m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	$\frac{\Delta}{m} \cdot \frac{1}{3·9}$
16·630	0·154	0·00095	0·013	13·5	3·5
16·630	0·214	0·00132	0·021	15·9	4·1
16·630	0·393	0·00243	0·032	13·2	3·4
16·630	0·438	0·00270	0·044	16·3	4·2
16·630	0·833	0·00515	0·061	11·8	3·0
16·630	0·878	0·00542	0·058	10·7	2·8
16·630	1·32	0·00820	0·098	12·0	3·1
16·645	0·464	0·00287	0·046	16·1	4·1
16·645	0·549	0·00339	0·045	13·3	3·4
16·645	1·16	0·00715	0·083	11·6	3·0
16·645	1·68	0·0104	0·129	12·4	3·2
16·645	5·39	0·0332	0·381	11·5	3·0
16·527	1·50	0·0093	0·106	11·4	2·9
16·527	2·43	0·0151	0·184	12·2	3·1
16·527	3·77	0·0233	0·251	10·8	2·8
16·527	4·36	0·0270	0·283	10·5	2·7
16·527	5·43	0·0336	0·373	11·1	2·8
16·527	5·51	0·0341	0·305	9·0	2·3
16·527	6·67	0·0412	0·370	9·0	2·3

[1]) Es wurden dabei molare Depressionen bis etwa 40° gefunden, während der normale Wert 3·9° beträgt. Wenn 20 g Eisessig während des Versuchs nur 0·2 mg Wasser (0·01%) aufnehmen, so bewirken diese eine Depression von 0·002°.

Soweit die Quotienten $\frac{\Delta}{m} \cdot \frac{1}{3{\cdot}9}$ den Wert 3 überschreiten, müssen sie als durch den erwähnten Versuchsfehler entstellt betrachtet werden. Aus den anderen folgt, dass Na_2CrO_4 in Eisessig von etwa 0·01 Mol/kg abwärts als völlig in drei Teile gespalten zu betrachten ist, und dass bei höheren Konzentrationen die Dissoziation zurückzugehen scheint. (Bei der höchsten hier verzeichneten Konzentration $m = 0{\cdot}04$ Mol/kg würde demnach der ternäre Dissoziationsgrad noch immer 80% betragen.) Dieses Resultat weicht merklich ab von dem, was bisher über das Verhalten von Elektrolyten in Eisessiglösung bekannt geworden ist[1]; denn man hat nur selten so grosse Dissoziation gefunden. Allerdings waren die Konzentrationen meist etwas grösser als die hier untersuchten, und man hat auch nicht immer sehr sorgsam gearbeitet.

Es wurde übrigens auch ein Versuch mit einem Nichtelektrolyten ausgeführt: 1·71 g CrO_3 ergaben eine Depression von 0·058°. Daraus folgt $\frac{\Delta}{m} = 3{\cdot}4$, also etwa der theoretische Wert.

V. Die Zusammensetzung der Phasen nach dem Gefriervorgang.

A. Die Versuche.

1. Versuche mit dem eutektischen Gemisch.

Die Ausfrierversuche, deren Ergebnisse in den folgenden Tabellen zusammengestellt sind, wurden im Beckmannschen Kryoskop unter elektromagnetischer Rührung ausgeführt. Als Kältebad benutzte ich Kältemischungen aus Eis oder Schnee und Kochsalz mit Temperaturen zwischen −15° und −22° C. Die Temperaturen wurden an einem in Fünfzigstelgrade eingeteilten Thermometer abgelesen, die Ablesungen für Unterkühlung und Erstarrungsverzug korrigiert.

Bei	den Versuchen	1	bis	30	wurde	Na_2CrO_4[2]),
,,	,, ,,	31	,,	39	,,	Jod,
,,	dem Versuch	40			,,	Schwefel,
,,	den Versuchen	64	,,	68	,,	$AgClO_4$

als dritte Komponente zugesetzt. Die nicht eingeklammerten Zahlen sind unmittelbare Ergebnisse, die eingeklammerten errechnete Werte, und zwar geben die unter den Analysendaten stehenden eingeklammerten Zahlen die Zusammensetzung des Lösungsgemisches ohne Rücksicht auf den Zusatz an (Essigsäure + Benzol = 100).

---

[1]) Vgl. etwa P. Walden, Molekulargrössen von Elektrolyten, Leipzig 1923.

[2]) Das Natriumchromat wurde zugleich als Konzentrationsindicator angesehen.

Tabelle 7[1]. Na_2CrO_4 im eutektischen Gemisch.

	Versuch:	1	2	3	4
1	Gefrierpunkt ohne Zusatz . . . . . . °C	— 7·848	— 7·837	— 7·826	— 7·827
2	„ mit „ . . . . . . °C	— 7·954	— 7·851	— 7·924	— 7·932
3	Depression durch d. „ . . . . . . °C	0·106	0·014	0·098	0·105
4	Flüssige Phase betrug . . . . %	50	80	60	67
	Zusammensetzung:				
5	a) Vor dem Ausfrieren Na_2CrO_4 . . %	0·1277	0·0154	0·0943	0·1333
6	Essigsäure . %	37·350	37·304	35·797	37·844
7	(„) . %	(37·397)	(37·309)	(35·830)	(37·891)
8	Benzol . . . %	62·522	62·681	64·109	62·023
9	(„) . . . %	(62·603)	(62·691)	(64·170)	(62·109)
10	b) Nach dem Ausfrieren Na_2CrO_4 . %	0·1493	0·0159	0·1099	0·1431
11	Flüssige Phase Essigsäure %	37·200	36·540	36·364	36·199
12	(„) %	(37·255)	(36·546)	(36·404)	(36·251)
13	Benzol . . %	62·651	63·444	63·526	63·658
14	(„) . . %	(62·745)	(63·454)	(63·596)	(63·749)
15	Feste Phase Na_2CrO_4 . . . . . . %	0·0929	0·0113	0·0775	0·1037
16	Essigsäure . . . . %	36·437	36·955	36·939	35·102
17	(„) . . . . %	(36·470)	(36·958)	(36·967)	(35·138)
18	Benzol . . . . %	63·470	63·034	62·984	64·794
19	(„) . . . . %	(63·530)	(63·042)	(63·033)	(64·862)
20	Errechnete Zusammensetzung der festen Phase (Essigsäure) . . . . . %	35·2	38·0	38·3	32·2

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Vers.:	5	6	7	8	9	10	11
1	— 7·844	— 7·853	— 7·845	— 7·717	— 7·948	— 7·921	— 7·977
2	— 7·862	— 7·920	— 7·878	— 8·004	— 8·015	— 7·950	— 7·994
3	0·018	0·067	0·033	0·287	0·067	0·029	0·017
4	70	80	75	70	84	67	55
5	0·0113	0·0379	0·0112	0·0463	0·0520	0·0110	0·0289
6	36·135	35·433	35·372	34·224	35·361	35·315	34·998
7	(36·138)	(35·446)	(35·375)	(34·240)	(35·379)	(35·318)	(35·008)
8	63·854	64·529	64·617	65·730	64·587	64·674	64·973
9	(63·862)	(64·554)	(64·625)	(65·760)	(64·621)	(64·682)	(64·992)
10	0·0101	0·0524	0·0154	0·0576	0·0689	0·0150	0·0342
11	35·517	35·515	35·269	35·433	35·772	35·403	35·683
12	(35·518)	(35·533)	(35·274)	(35·482)	(35·797)	(35·408)	(35·694)
13	64·476	64·433	64·716	64·499	64·159	64·582	64·283
14	(64·482)	(64·467)	(64·726)	(64·518)	(64·203)	(64·592)	(64·306)
15	0·0106	0·0421	0·00944	0·0343	0·0569	0·0195	0·0277
16	36·714	36·768	35·707	31·076	34·707	35·332	33·720
17	(36·718)	(36·783)	(35·710)	(31·086)	(34·727)	(35·338)	(33·728)
18	63·275	63·190	64·284	68·890	65·236	64·649	66·252
19	(63·282)	(63·217)	(64·290)	(68·914)	(65·273)	(64·662)	(66·272)
20	32·5	41·9	36·4	24·7	29·7	35·6	25·3

[1]) Die Nummern 1 bis 20 links verweisen immer auf die nur im Anfang daneben angegebenen Erläuterungen. Die Ziffern über den einzelnen Kolumnen geben die Nummer jeden einzelnen Versuchs an.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Vers.:	12	13	14	15	16	17	18
1	— 7·950	— 7·946	— 7·958	— 7·956	— 7·964	— 7·878	— 7·880
2	— 7·998	— 8·001	— 7·982	— 7·972	— 8·050	— 7·892	— 7·924
3	0·048	0·055	0·024	0·016	0·086	0·014	0·044
4	70	72	65	70	75	41	81
5	0·0669	0·0170	0·0067	0·0107	0·0530	0·0421	0·0637
6	35·049	35·426	36·283	36·108	36·181	35·561	35·602
7	(35·072)	(35·432)	(36·286)	(36·312)	(36·200)	(35·575)	(35·625)
8	64·884	64·557	63·710	63·881	63·766	64·397	63·334
9	(64·928)	(64·568)	(63·714)	(63·880)	(63·880)	(64·425)	(64·375)
10	0·0617	0·0095	0·0079	0·0093	0·0434	0·0447	0·0697
11	36·298	35·545	35·831	35·743	36·034	35·893	35·527
12	(36·321)	(35·548)	(35·833)	(35·746)	(36·045)	(36·052)	(35·552)
13	63·640	64·466	64·161	64·248	63·923	64·062	64·403
14	(63·679)	(64·542)	(64·167)	(64·254)	(63·955)	(63·948)	(64·448)
15	0·0378	0·0251	0·0132	0·0033	0·0353	0·0295	0·0563
16	33·570	35·721	36·507	36·587	38·119	35·441	35·254
17	(33·582)	(35·730)	(36·511)	(36·588)	(38·132)	(35·451)	(35·273)
18	66·392	64·254	63·480	63·410	61·846	64·530	64·690
19	(66·418)	(64·270)	(63·489)	(63·412)	(61·868)	(64·549)	(64·727)
20	29·3	35·5	34·8	37·1	47·2	34·6	34·1

Tabelle 7 (Fortsetzung.)

Vers.:	19	20	21	22	23	24	25
1	— 7·882	— 7·884	— 7·886	— 7·888	— 7·891	— 7·879	— 7·881
2	— 8·010	— 8·118	— 8·294	— 8·517	— 7·991	— 7·923	— 7·957
3	0·128	0·234	0·408	0·629	0·100	0·044	0·076
4	50	53	64	54	85	72	83
5	0·2363	0·4118	0·7048	1·5285	0·0609	0·0237	0·0722
6	35·436	35·401	35·293	34·982	35·630	35·695	35·641
7	(35·520)	(35·547)	(35·542)	(35·525)	(35·652)	(35·703)	(35·667)
8	64·328	64·187	64·002	63·489	64·309	64·289	64·287
9	(64·480)	(64·453)	(64·458)	(64·475)	(64·348)	(64·297)	(64·333)
10	0·2868	0·4476	0·8065	1·8045	0·0752	0·0292	0·0768
11	37·250	37·226	36·970	38·795	36·694	35·620	35·912
12	(37·358)	(37·394)	(37·272)	(39·507)	(36·721)	(35·630)	(35·940)
13	62·463	62·326	62·223	59·400	63·231	64·351	64·011
14	(62·642)	(62·606)	(62·728)	(60·493)	(63·279)	(64·370)	(64·060)
15	0·1682	0·2734	0·5433	1·0090	0·0510	0·0136	0·0394
16	33·789	33·309	32·554	30·476	34·465	35·435	34·876
17	(33·806)	(33·399)	(32·732)	(30·786)	(34·483)	(35·440)	(34·890)
18	66·043	66·418	66·903	68·515	65·484	64·551	65·085
19	(66·154)	(66·601)	(67·268)	(69·214)	(65·517)	(64·560)	(65·110)
20	28·9	27·2	23·4	19·9	29·8	35·3	33·8

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Vers.:	26	27	28	29	30
1	— 7·883	— 7·885	— 7·887	— 7·889	— 7·891
2	— 8·029	— 8·191	— 8·291	— 8·537	— 7·944
3	0·146	0·306	0·404	0·648	0·053
4	83	52	61	57	56
5	0·1642	0·3792	0·6679	1·4865	0·0781
6	35·454	35·398	35·179	34·919	35·765
7	(35·513)	(35·532)	(35·416)	(35·445)	(35·793)
8	64·382	64·223	64·153	63·594	64·157
9	(64·487)	(64·468)	(64·584)	(64·555)	(64·207)
10	0·1870	0·5408	0·9063	2·0564	0·1150
11	36·541	38·684	39·429	43·003	36·436
12	(36·610)	(38·895)	(39·790)	(43·907)	(36·478)
13	63·272	60·775	59·665	54·941	63·449
14	(63·390)	(61·105)	(60·210)	(56·093)	(63·552)
15	0·0819	0·1886	0·3050	0·3793	0·0396
16	31·639	32·236	29·195	24·107	34·755
17	(31·665)	(32·305)	(29·284)	(24·198)	(34·768)
18	68·279	67·575	70·500	75·514	65·205
19	(68·335)	(67·695)	(70·716)	(75·802)	(65·232)
20	27·8	28·8	24·0	19·8	34·0

Tabelle 8. **Jod im eutektischen Gemisch** (bei Versuch 40 Schwefel).

Bedeutung der Zahlen wie in Tabelle 7. Zeilen 5, 10 und 15 bedeuten hier Gewichtsprozente Jod, bei Versuch 40 Gewichtsprozente Schwefel.

Vers.	31	32	33	34	35
1	— 7·826	— 7·826	— 7·825	— 7·825	— 7·825
2	— 7·900	— 7·908	— 7·961	— 8·042	— 8·062
3	0·074	0·082	0·136	0·217	0·237
4	74·5	55·2	64·5	65·6	67·7
5	0·118	0·434	0·703	1·395	1·525
6	35·515	35·573	35·745	35·869	35·315
7	(35·557)	(35·728)	(35·998)	(36·377)	(35·862)
8	64·367	63·993	63·552	62·736	63·160
9	(64·443)	(64·272)	(64·002)	(63·623)	(64·138)
10	0·126	0·556	0·851	1·714	1·814
11	35·466	35·343	35·724	35·258	34·554
12	(35·510)	(35·541)	(35·972)	(35·873)	(35·192)
13	64·408	64·101	63·425	63·028	63·632
14	(64·490)	(64·459)	(64·028)	(64·127)	(64·808)
15	0·073	0·283	0·462	0·754	0·851
16	36·507	36·302	36·712	37·071	36·586
17	(36·532)	(36·405)	(36·882)	(37·352)	(36·898)
18	63·420	63·415	62·826	62·175	62·563
19	(63·468)	(63·595)	(63·118)	(62·648)	(63·102)

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Vers.:	36	37	38	39	40 (Schwefel)
1	— 7·825	— 7·825	— 7·824	— 7·824	— 7·824
2	— 8·060	— 8·154	— 8·192	— 8·441	— 7·925
3	0·235	0·329	0·368	0·617	0·101
4	61·6	62·8	68·4	68·9	73·0
5	1·619	2·547	2·743	4·630	0·087
6	35·375	35·168	35·019	35·093	35·383
7	(35·856)	(36·087)	(36·007)	(36·797)	(35·414)
8	63·106	62·285	62·238	60·277	64·530
9	(64·144)	(63·913)	(63·993)	(63·203)	(64·586)
10	2·045	3·210	3·293	3·494	0·114
11	34·658	33·952	34·048	34·749	35·093
12	(35·887)	(35·078)	(35·207)	(36·007)	(35·133)
13	63·297	62·838	62·659	61·757	64·793
14	(64·113)	(64·992)	(64·793)	(63·993)	(64·867)
15	0·900	1·356	1·520	6·130	0·027
16	36·229	36·551	37·176	34·648	35·629
17	(36·558)	(37·052)	(37·749)	(36·911)	(35·639)
18	62·871	62·093	61·304	59·222	64·344
19	(63·442)	(62·948)	(62·251)	(63·089)	(64·361)

Tabelle 9. *$AgClO_4$* im eutektischen Gemisch. Bedeutung der Zahlen wie in Tabelle 7. Zeilen 5, 10 und 15 bedeuten hier Gewichtsprozente Silberperchlorat.

Vers.:	64	65	66	67	68
1	— 7·808	— 7·808	— 7·808	— 7·808	— 7·808
2	—	— 7·864	— 7·908	— 7·862	— 7·854
3	—	0·056	0·100	0·054	0·046
4	39·29	75·58	69·04	76·97	84·08
5	—	0·443	0·799	0·347	0·017
6	35·590	35·337	35·322	35·452	35·488
7	—	(35·494)	(35·606)	(35·575)	(35·565)
8	64·410	64·220	63·879	64·201	64·295
9	—	(64·506)	(64·394)	(64·425)	(64·435)
10	—	0·497	0·888	0·389	0·230
11	35·422	36·018	35·616	35·694	35·606
12	—	(36·197)	(35·934)	(35·833)	(35·688)
13	64·578	63·485	63·496	63·917	64·164
14	—	(63·803)	(64·066)	(64·167)	(64·312)
15	—	0·281	0·572	0·226	0·133
16	35·732	33·634	34·577	34·634	35·276
17	—	(33·728)	(34·775)	(34·712)	(35·322)
18	64·268	66·085	64·851	65·140	64·591
19	—	(66·272)	(65·225)	(65·288)	(64·678)

2. Versuche mit eutektfernen Gemischen und Benzol.

Es wurden weiter Versuche mit essigsäurereichen Gemischen und solche mit benzolreichen Gemischen und mit Benzol als Lösungsmittel angestellt. Es sind dies die Versuche

44 bis 55 mit essigsäurereichen Gemischen als Lösungsmittel und Na_2CrO_4 als Zusatz und zugleich Indicatorsubstanz,

56 bis 63 mit Benzol und benzolreichen Gemischen als Lösungsmittel und $AgClO_4$ als Zusatz, endlich

69 bis 71 mit Benzol als Lösungsmittel, $AgClO_4$ als Zusatz und einer kleinen Menge Essigsäure als Indicatorsubstanz.

Eine Substanz, die auf der Essigsäureseite neben dem zuzusetzenden Silberperchlorat als Konzentrationsindicator hätte dienen können, war wegen der strengen Ansprüche, die an einen solchen Stoff zu stellen sind (Löslichkeit in Essigsäure, neutrales Verhalten gegen Silberperchlorat, Nichteingehen in die feste Phase, gute analytische Bestimm-

Tabelle 10. Na_2CrO_4 in essigsäurereichen Gemischen. Bedeutung der Zahlen wie in Tabelle 7.

Versuch:	44	45	46	47	48	49
1	12·943	12·943	12·943	12·943	10·164	10·164
2	—	12·863	12·687	12·533	—	10·277
3	—	0·080	0·256	0·410	—	−0·133
4	72·70	67·40	73·01	67·18	75·11	69·25
4a*	(83·3)	(86·0)	(83·3)	(76·4)	(81·1)	(81·9)
5	—	0·0908	0·178	0·514	—	0·0675
6	91·420	91·112	91·299	91·012	84·417	84·106
7	—	(91·198)	(91·454)	(91·482)	—	(84·162)
8	8·580	8·797	8·523	8·474	15·583	15·826
9	—	(8·802)	(8·546)	(8·518)	—	(15·838)
10	—	0·108	0·218	0·661	—	0·0828
11	89·972	89·679	89·537	88·465	81·123	80·759
12	—	(89·776)	(89·734)	(89·056)	—	(80·826)
13	10·028	10·213	10·245	10·874	18·877	19·158
14	—	(10·224)	(10·266)	(10·944)	—	(19·174)
15	—	0·0653	0·0891	0·204	—	0·0388
16	95·926	94·788	96·112	96·734	94·671	92·251
17	—	(94·848)	(96·198)	(96·932)	—	(92·287)
18	4·074	5·147	3·799	3·062	5·329	7·710
19	—	(5·152)	(3·802)	(3·068)	—	(7·713)
20	Errechneter Essigsäuregehalt der festen Phase . .	102·5	100·6	100·4	—	102·4

* Die Zeile 4a enthält Zahlen, die auf Grund des Indicatorprinzips nach dem folgenden Abschnitte B (S. 159/160) berechnet worden sind.

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Versuch:	50	51	52	53	54	55
1	10·164	10·164	7·417	7·417	7·417	7·417
2	10·133	10·001	—	8·176	8·094	7·561
3	0·031	0·163	—	−0·759	−0·677	−0·144
4	73·12	75·40	80·40	72·45	75·47	70·63
4a	(82·3)	(82·6)	(84·5)	(81·9)	(81·4)	(76·7)
5	0·173	0·429	—	0·0408	0·162	0·499
6	83·694	83·586	75·704	76·064	75·507	75·073
7	(83·838)	(83·946)	—	(76·094)	(75·632)	(75·450)
8	16·133	15·985	24·296	23·895	24·331	24·428
9	(16·162)	(16·054)	—	(23·906)	(24·368)	(24·550)
10	0·218	0·501	—	0·0492	0·195	0·628
11	80·754	80·574	71·795	70·651	70·079	68·263
12	(80·930)	(80·978)	—	(70·685)	(70·215)	(68·695)
13	19·028	18·925	28·205	29·300	29·726	31·109
14	(19·070)	(19·022)	—	(29·315)	(29·785)	(31·305)
15	0·0862	0·170	—	0·0219	0·0595	0·176
16	93·395	93·810	92·485	90·068	92·015	92·241
17	(93·476)	(93·970)	—	(90·088)	(92·070)	(92·404)
18	6·519	6·020	7·515	9·910	7·925	7·583
19	(6·524)	(6·030)	—	(9·912)	(7·930)	(7·596)
20 (s. oben)	101·6	100·6	—	105·6	101·6	101·6

Tabelle 11. *$AgClO_4$* in Benzol und in benzolreichen Gemischen. Bedeutung der Zahlen wie in Tabelle 7. Zeilen 5, 10 und 15 bedeuten hier Gewichtsprozente *$AgClO_4$*.

Vers.:	56	57	58	59	60	61	62	63
1	5·328	5·328	2·610	2·610	2·610	−0·677	−0·677	−0·677
2	5·320	5·282	—	2·578	2·547	—	−0·712	−0·711
3	0·008	0·046	—	0·032	0·063	—	0·035	0·034
4	78·49	83·13	48·41	54·46	57·89	61·01	65·21	57·70
4a*	(88·9)	(89·7)	—	(73·8)	(72·4)	—	(73·5)	(70·5)
5	0·175	0·572	—	0·292	0·795	—	0·504	1·117
6	—	—	6·764	6·633	6·634	15·254	15·170	15·034
7	—	—	—	(6·652)	(6·687)	—	(15·247)	(15·204)
8	99·825	99·428	93·236	93·075	92·571	84·746	84·326	83·849
9	—	—	—	(93·348)	(93·313)	—	(84·753)	(84·796)
10	0·1365	0·593	—	0·380	0·916	—	0·586	1·381
11	—	—	10·793	9·555	9·183	20·960	19·913	19·307
12	—	—	—	(9·591)	(9·268)	—	(20·030)	(19·577)
13	99·863	99·407	89·207	90·065	89·901	79·040	79·501	79·312
14	—	—	—	(90·409)	(90·732)	—	(79·970)	(80·423)
15	0·0662	0·185	—	0·173	0·337	—	0·164	0·488
16	—	—	2·856	3·232	3·055	6·314	6·561	6·559
17	—	—	—	(3·237)	(3·065)	—	(6·572)	(6·591)
18	99·934	99·815	97·144	96·595	96·608	93·686	93·276	92·953
19	—	—	—	(96·763)	(96·935)	—	(93·428)	(93·409)
20*	—	—	—	102·1	100·5	—	98·6	100·4

* Siehe Tabelle 10.

Tabelle 12.

$AgClO_4$ in Benzol mit wenig Essigsäure als Indicator.

	Versuch:	69	70	71
1	Gefrierpunkt ohne Zusatz . . . . °C	4·844	4·844	4·844
2	„ mit „ . . . . °C	—	4·820	4·790
3	Depression durch d. „ . . . . °C	—	0·024	0·054
4	Flüssige Phase betrug . . . . %	56·29	66·26	56·48
4a	Berechnet wie in Tabelle 10 . . . . . . %	(63·7)	(73·1)	(67·1)
	Zusammensetzung:			
5	a) Vor dem Ausfrieren $AgClO_4$ . . . . %	—	0·129	0·572
6	Essigsäure . . %	1·342	1·326	1·313
7	(„) . . %	—	(1·328)	(1·321)
8	Benzol . . . . . %	98·658	98·545	98·115
9	(„) . . . . . %	—	(98·672)	(98·679)
10	b) Nach dem Ausfrieren: $AgClO_4$ . . . %	—	0·179	0·653
11	Flüssige Phase Essigsäure . %	2·082	1·798	1·952
12	(„) . %	—	(1·802)	(1·965)
13	Benzol . . . %	97·918	98·023	97·395
14	(„) . . . %	—	(98·198)	(98·035)
15	Feste Phase $AgClO_4$ . . . . %	—	0·0367	0·168
16	Essigsäure . . . . %	0·352	0·362	0·474
17	(„) . . . . %	—	(0·362)	(0·475)
18	Benzol . . . . %	99·648	99·601	99·358
19	(„) . . . . %	—	(99·638)	(99·525)
20	Benzolgehalt der festen Phase berechnet (s. Tabelle 10) in Gewichtsproz.	—	100·00	99·99

barkeit), nicht aufzufinden. Daher wurde auf Versuche, die den Versuchen 69 bis 71 auf der Essigsäureseite entsprochen hätten, verzichtet.

In den Versuchen 56 bis 63 sollte ursprünglich das Silberperchlorat zugleich die Rolle des Konzentrationsindicators spielen; es stellte sich jedoch heraus, dass dieses Salz in Essigsäure noch löslicher ist als in Benzol (vgl. S. 151).

B. Die Berechnung der wirklich ausgefrorenen Menge und ihres Essigsäure- bzw. Benzolgehalts.

Wenn eine Indicatorsubstanz verwendet worden war, konnte der bei der festen Phase verbliebene Anteil der flüssigen Phase aus den Analysendaten errechnet werden nach der Formel

$$P = p_2\left(1 - \frac{n_2 \cdot e_1}{n_1 \cdot e_2}\right),$$

wobei p_2 der durch Wägung gefundene Prozentsatz fester Phase, $\frac{p_2 \cdot n_2 \cdot e_1}{n_1 \cdot e_2}$ der vorgetäuschte, ihre Differenz der wahre Prozentsatz an fester Phase ist, berechnet vom Gesamtgewicht der im Kryoskop behandelten Lösung. In den Formeln bedeutet

n_1 die durch Titration gefundenen Gewichtsprozente Indicator in der flüssigen Phase,

n_2 die durch Titration gefundenen Gewichtsprozente Indicator in der festen Phase,

e_1 die durch Titration gefundenen Gewichtsprozente Essigsäure in der flüssigen Phase,

e_2 die durch Titration gefundenen Gewichtsprozente Essigsäure in der festen Phase.

Bei den benzolreichen Lösungen bedeuten e_1 und e_2 die entsprechenden Prozentsätze des Benzols. Wo die Berechnung ausgeführt worden ist, findet sich die Zahl eingeklammert unter der durch Wägung festgestellten Prozentzahl in den Tabellen der Versuchsergebnisse (Zeile 4a der Tabellen 10, 11 und 12).

Aus den oben genannten Versuchsdaten lässt sich ausserdem der wahre Gehalt der festen Phase an Essigsäure, die ja keine Indicatorsubstanz enthält, in Gewichtsprozenten berechnen nach der Formel

$$e = e_2 - \frac{n_2 (e_1 - e_2)}{n_1 - n_2} = e_2 + \frac{n_2 (e_2 - e_1)}{n_1 - n_2}.$$

Da nur analytische Daten in diese Formel eingehen, so ergeben sich infolge der Analysenfehler Abweichungen von der durch die Theorie für die Gemische eutektferner Zusammensetzung geforderten Zahl 100.

C. Theoretische Betrachtungen zu den Ausfrierversuchen.

Die Initialdepressionen sind sowohl bei den Versuchen mit den eutektischen Gemisch, das in den Versuchen 1 bis 30 nahezu vorliegt (35·5 % Essigsäure), als auch bei den eutektfernen Gemischen, in denen nur eine Komponente des Lösungsmittels ausfriert, leicht zu berechnen, wenn man für die Depressionskonstante die jeweils der Mischungsregel entsprechenden Werte benutzt. Weichen sie von den gefundenen ab, so liegen entweder in der Lösung Polymerie oder Dissoziation vor, oder es treten Verdrängungs- (Aussalz-) Effekte auf. Wenn solche vorliegen, so müssen die an die Depressionsbestimmungen angeschlossenen Ausfrierversuche eine Verschiebung des Mengenverhältnisses der Lösungsmittelkomponenten in der Lösung anzeigen. Bei dem kryohydratischen Gemisch ist dies leicht zu erkennen, zumal da in diesem Falle auch die feste Phase nicht mehr im eutektischen Verhältnis gemischt sein kann. Die eutektfernen Gemische eignen sich weniger gut für diese Prüfung, weil bei ihnen ohnedies durch das Ausfrieren eine Verschiebung des Mengenverhältnisses bewirkt werden muss.

1. Die geltenden Gleichungen.

Im folgenden sollen bedeuten:

S den Gewichtsbruchteil der Essigsäure in der Gesamtmenge vor dem Ausfrieren,

J den Gewichtsbruchteil des Zusatzes in der Gesamtmenge vor dem Ausfrieren,

s_1 den Gewichtsbruchteil der Essigsäure in der flüssigen Phase,

j_1 den Gewichtsbruchteil des Zusatzes in der flüssigen Phase,

s_2 den Gewichtsbruchteil der Essigsäure im festen Bodenkörper + Lösungsrest,

x den Gewichtsbruchteil des Zusatzes im festen Bodenkörper + Lösungsrest,

L_1 den Gewichtsbruchteil der flüssigen Phase in der Gesamtmenge,

F den Gewichtsbruchteil des festen Bodenkörpers in der Gesamtmenge,

L_2 den Gewichtsbruchteil des Lösungsrestes in der Gesamtmenge,

j_3 den Gewichtsbruchteil des Zusatzes im festen Bodenkörper, falls feste Lösung gebildet wird,

λ den Gewichtsbruchteil des Benzols im festen Bodenkörper.

Es gelten dann folgende Beziehungen, die keiner Begründung bedürfen:

$$S = s_1 L_1 + s_2 (L_2 + F) = s_1 L_1 + s_2 (1 - L_1) \tag{1}$$

$$J = j_1 L_1 + j_1 L_2 + j_3 F \tag{2}$$

$$s_2 \cdot (L_2 + F) = s_1 L_2 + F(1 - \lambda - j_3) \tag{3}$$

$$j_1 = h \cdot \frac{j_3}{\lambda}, \tag{4}$$

$$J = j_1 L_1 + x(L_2 + F) = j_1 L_1 + x(1 - L_1). \tag{5}$$

Durch h wird in (4) der Verteilungskoeffizient des Zusatzes zwischen Lösung und festem Benzol ausgedrückt.

Die Gleichungen (2), (3) und (4) führen auf die unbekannten Grössen L_2, F, j_3 und λ, von denen uns wesentlich die letzte interessiert. Wenn als Hilfsgrösse

$$Z = \frac{(1 - L_1)(s_1 - s_2)}{j_1 - J} \cdot j_1$$

gesetzt wird, findet man

$$\lambda = \frac{(1 - s_1) - Z}{(h + j_1) - Z} \cdot h \tag{6}$$

und

$$F = \frac{h}{j_3} \cdot \frac{j_1 - J}{h - \lambda}, \tag{7}$$

ferner j_3 nach (4) und

$$L_2 = 1 - L_1 - F.$$

Diese Formeln, welche gelten, falls der Zusatz mit einer der Lösungsmittelkomponenten in feste Lösung geht, vereinfachen sich wesentlich bei anderen Zusätzen, welche das nicht tun. Es wird dann h gleich unendlich und

$$\lambda = (1 - s_1) - Z, \tag{6a}$$

$$F = \frac{j_1 - J}{j_1}. \tag{7a}$$

2. Kontrollrechnungen.

Die Gleichungen (1) und 5), in denen alle Grössen durch direkte Bestimmung bekannt sind, führen zu einer Kontrolle der Messgenauigkeit; denn es folgt aus (1)

$$S_{\text{ber}} = s_2 + L_1(s_1 - s_2), \tag{1a}$$

und aus (5)

$$J_{\text{ber}} = x + L_1(j_1 - x). \tag{5a}$$

Die Ergebnisse dieser Rechnungen, die, von jeder theoretischen Überlegung unabhängig, sich lediglich auf die Analysendaten stützen, zeigen meist gute Übereinstimmung von S und S_{ber} sowie von J und J_{ber}[1].

3. Verdünnungs- bzw. Mischungswärmen.

Die oben (S. 149) aufgestellte Mischungsformel für die Depressionskonstante E gilt[2]) unter zwei Voraussetzungen. Die eine fordert, dass eine etwa auftretende differentiale Mischungswärme von Essigsäure und Benzol neben den Erstarrungswärmen vernachlässigt werden darf. Diese an sich wahrscheinliche Vermutung soll hier geprüft werden.

Im eutektischen Gemisch Benzol—Essigsäure kommen

auf 0·60 Mol Essigsäure 0·83 Mol Benzol,
„ 1 „ „ 1·39 „ „ ,
„ 0·72 „ „ 1 „ „ .

Werden in 1 Mol Essigsäure n_1 Mol Benzol gelöst, so entwickeln sich Q_1 kcal:

$$Q_1 = q_1 + a n_1 + b n_1^2.$$

Aus Messungen von Baud[3]) wurden die empirischen Konstanten $a = +0{\cdot}286$ und $b = -0{\cdot}077$ errechnet. Dann ist

$$Q_1 = q_1 + 0{\cdot}286\, n_1 - 0{\cdot}077\, n_1^2,$$

$$\frac{d\,Q_1}{d\,n_1} = 0{\cdot}286 - 0{\cdot}154\, n_1.$$

Werden also zu einem Gemisch mit $n_1 = 1{\cdot}39$ Mol Benzol dn_1 Mol Benzol gebracht, so entwickeln sich

$$dQ_1 = (0{\cdot}286 - 0{\cdot}154 \cdot 1{\cdot}39)dn_1 = 0{\cdot}072\, dn_1 \text{ kcal}.$$

---

[1]) Vgl. Diss. [2]) Vgl. Nernst, Z. physikal. Ch. 11, 1. 1893. Drucker, Thermodynamik der Lösungen. [3]) Baud, Ann. Chim. et Physique 27, 89. 1912.

Analog ergibt sich nach Berechnung der Konstanten $a' = +0{\cdot}340$ und $b' = -0{\cdot}150$, ebenfalls aus Messungen von Baud (loc. cit.), die Wärmemenge, die bei Zugabe von dn_2 Mol Essigsäure zu einem Gemisch mit 0·72 Mol Essigsäure entwickelt wird:

$$dQ_2 = (0{\cdot}340 - 0{\cdot}300 \cdot 0{\cdot}72)\,dn_2 = 0{\cdot}124\,dn_2 \text{ kcal.}$$

Hiernach kommt die Mischungswärme neben der Schmelzwärme nicht in Betracht. Denn friert aus dem eutektischen Gemisch 1 kg aus, so entwickelt das Erstarren

$$355 \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 14{\cdot}2 \text{ kcal}$$

für die Essigsäure und

$$645 \cdot 30 \cdot 10^{-3} = 19{\cdot}4 \text{ kcal}$$

für das Benzol, im ganzen also

$$33{\cdot}6 \text{ kcal}$$

auf 1 kg Eutektikum.

Der Entzug von 355 g = 5·9 Mol Essigsäure bewirkt aber nur

$$5{\cdot}9 \cdot 0{\cdot}124 = 0{\cdot}7 \text{ kcal}$$

Wärmeverlust, die gleiche Menge wird beim folgenden Entzug von 645 g = 8·3 Mol Benzol wieder entwickelt. Das sind $\frac{0{\cdot}7}{33{\cdot}6} = 2\,\%$ der Schmelzwärme. Verschiebt sich nun — durch Aussalzeffekte — die Zusammensetzung, so dass nicht korrespondierende Mengen der Komponenten ausfallen, so macht das nichts aus. Frieren z. B. Benzol und Essigsäure nicht im Verhältnis 0·645:0·355 aus, sondern etwa wie 0·6:0·4, so bedeutet das eine Wärmetönung von nur rund 0·1 kcal. Mithin spielt auch hier wie bei den Siedepunktserhöhungen[1]) eine Änderung der Zusammensetzung des gemischten Lösungsmittels durch Wechselwirkungs- (Verdrängungs-) Effekte für die Schmelzwärme und damit für die Depressionskonstante keine Rolle.

Unberührt davon bleibt die durch Verdrängungswirkungen der Zusätze bewirkte Verletzung der zweiten oben erwähnten Voraussetzung für die Gültigkeit der Formel für E (S. 149), welche die Partialdampfdrucke der Lösungsmittelkomponenten betrifft[2]).

4. Die Depression der kryohydratischen Temperatur durch Na_2CrO_4.

Die Zusammensetzung entspricht bei den Versuchen 1 bis 30 zwar nicht genau der des Kryohydrats (35·5 % Essigsäure, $t_0 = -8{\cdot}3°$ C),

---

[1]) Nernst, loc. cit. Drucker und Weissbach, loc. cit. [2]) Drucker und Weissbach, loc. cit. Teubner, loc. cit.

liegt ihr aber sehr nahe (siehe Tabelle 16). Die Depressionskonstante sollte für das Kryohydrat bei idealem Verhalten 4·25 für $m = 1$ Mol Zusatz pro Kilogramm Lösungsmittelgemisch betragen, folglich die Depression für a Gramme im Kilogramm Lösungsmittel den Wert $\frac{a}{162} \cdot 4{\cdot}25$ haben, da der Zusatz nicht mit in feste Lösung geht. Dann ergeben sich folgende Zahlen:

Tabelle 13. Erniedrigung der kryohydratischen Temperatur durch Na_2CrO_4.

$$\Delta_{\text{ber}} = \frac{J}{162} \cdot 4{\cdot}25 \cdot \frac{1000}{1-J}.$$

Nr.	J	Δ_{ber}	Δ_{gef}	$\frac{\Delta_{\text{gef}}}{\Delta_{\text{ber}}}$
17[1]	0·000427	0·011	0·014	1·3
18	0·000637	0·017	0·044	2·6
19	0·002363	0·062	0·128	2·1
20	0·004118	0·108	0·234	2·2
21	0·007048	0·186	0·408	2·2
22	0·01528	0·406	0·629	1·6
23	0·000609	0·016	0·100	6·3
24	0·000237	0·006	0·044	7·3
25	0·000722	0·019	0·076	4·0
26	0·001642	0·043	0·146	3·4
27	0·003792	0·099	0·306	3·1
28	0·006679	0·176	0·404	2·3
29	0·01468	0·391	0·648	1·7
30	0·000781	0·020	0·053	2·6

Die Konzentrationen mit J grösser als 0·001, d. h. mit mehr als 0·006 Mol Na_2CrO_4 pro Kilogramm, geben nach der Grösse von J geordnet folgendes Bild:

Tabelle 14.

Nr.	J	$\frac{\Delta_{\text{gef}}}{\Delta_{\text{ber}}}$
22	0·0153	1·6
29	0·0147	1·7
21	0·0070	2·2
28	0·0067	2·3
20	0·0041	2·2
27	0·0038	3·1
19	0·0024	2·1
26	0·0016	3·4

[1]) Die Versuche 1 bis 16 sind hier weggelassen.

In dieser kleinen Tabelle ist — besonders nach Ausscheiden der wohl etwas fehlerhaften Werte 27 und 26 — ein deutlicher Gang erkennbar. Die höchsten Konzentrationen geben $\frac{\varDelta_{\text{gef}}}{\varDelta_{\text{ber}}}$ bereits grösser als Eins, jedoch weniger hoch, als für reinen Eisessig gefunden wurde (siehe Tabelle 6). Danach ergibt sich der auch den Erwartungen entsprechende Schluss, dass in dem Gemisch, das nur zu einem Drittel aus Eisessig, zu zwei Dritteln aus Benzol besteht, die Dissoziation des Salzes geringer ist als in Eisessig.

Weiterhin steigt $\frac{\varDelta_{\text{gef}}}{\varDelta_{\text{ber}}}$ mit der Verdünnung, was ebenfalls qualitativ auf die Dissoziation zurückgeführt werden kann.

Dagegen macht sich der Aussalz- (Verdrängungs-) Effekt, den die Ausfrierversuche erwarten lassen, hier nicht bemerkbar. Er müsste bei den höchsten Konzentrationen den grössten Wert haben und die Depression vergrössern. Da der Gang gerade umgekehrte Richtung hat, lässt sich nichts darüber sagen, ob er — innerhalb des ziemlich breiten Versuchsfehlerintervalls — mitgewirkt hat oder nicht.

5. Die Änderung des Verhältnisses Essigsäure : Benzol durch Ausfrieren des eutektischen Gemisches bei Gegenwart von Na_2CrO_4.

Das Anfangsverhältnis ist gegeben durch

$$\varepsilon = \frac{S}{1 - S - J},$$

das Verhältnis nach dem Ausfrieren eines gewissen Teils durch

$$\eta = \frac{s_1}{1 - s_1 - j_1}. \qquad \varepsilon_{\text{Kryoh}} = 0{\cdot}551.$$

Tabelle 15 zeigt für die Versuche 1 bis 30 (unter Weglassung einiger hier unbrauchbarer Versuche) die Verschiebungsverhältnisse. Das Zusammensetzungsverhältnis Essigsäure : Benzol des festen Bodenkörpers wird natürlich durch $\frac{1-\lambda}{\lambda}$ ausgedrückt. Ist der Quotient für das ursprüngliche flüssige eutektische Gemisch $\frac{0{\cdot}35}{0{\cdot}65} = 0{\cdot}55$ und $\frac{1-\lambda}{\lambda}$ grösser als dieser Wert, so ist mehr Essigsäure ausgefroren als ohne Zusatz, d. h. Essigsäure ist aus der Lösung verdrängt worden. $\frac{1-\lambda}{\lambda}$ kleiner als $0{\cdot}55$ bedeutet das Gegenteil.

Die Anfangszusammensetzung in den Versuchen 17 bis 30, die fast genau die des Eutektikums ist ($\varepsilon = 0{\cdot}55$), bleibt beim Ausfrieren nicht bestehen, sie verschiebt sich zugunsten der Essigsäure, während

Tabelle 15. **Phasenzusammensetzung nach dem Ausfrieren des eutektischen Gemisches mit Na_2CrO_4.**

Nr.	S	J	s_1	j_1	F	ε	η	λ	$\frac{1-\lambda}{\lambda}$
1	0·3735	0·00128	0·3720	0·001493	0·145	0·598	0·585	0·622	0·607
2	0·3730	0·000154	0·3654	0·00159	0·031	0·595	0·575	0·608	0·645
3	0·3580	0·00094	0·3636	0·00110	0·142	0·558	0·573	0·620	0·612
4	0·3784	0·001333	0·3620	0·01431	0·069	0·610	0·568	0·690	0·449
8	0·3422	0·000463	0·3543	0·000576	0·169	0·525	0·549	0·713	0·402
10	0·3532	0·000110	0·3540	0·000150	0·27	0·546	0·547	0·647	0·545
11	0·3500	0·000289	0·3568	0·000342	0·15	0·538	0·555	0·702	0·423
14	0·3628	0·000067	0·3583	0·000079	0·12	0·570	0·557	0·622	0·607
17	0·3556	0·000421	0·3589	0·000447	0·058	0·553	0·560	0·673	0·486
18	0·3560	0·000637	0·3553	0·000697	0·086	0·552	0·551	0·707	0·414
19	0·3544	0·002363	0·3525	0·002868	0·176	0·552	0·595	0·726	0·378
20	0·3540	0·00412	0·3723	0·004476	0·080	0·552	0·598	0·858	0·165
21	0·3529	0·00705	0·3697	0·008065	0·126	0·552	0·595	0·760	0·316
22	0·3498	0·01528	0·3880	0·01805	0·153	0·551	0·635	0·862	0·160
24	0·3570	0·000237	0·3562	0·000292	0·154	0·555	0·553	0·647	0·546
25	0·3564	0·000722	0·3591	0·000768	0·057	0·553	0·560	0·673	0·486
26	0·3545	0·00164	0·3654	0·001870	0·122	0·552	0·577	0·703	0·422
27	0·3540	0·00379	0·3865	0·005408	0·298	0·552	0·637	0·716	0·397
28	0·3518	0·00668	0·3943	0·009063	0·263	0·549	0·660	0·758	0·319
29	0·3492	0·01486	0·4300	0·02056	0·277	0·548	0·782	0·863	0·159
30	0·3577	0·00078	0·3644	0·001150	0·321	0·556	0·574	0·659	0·517

im festen Bodenkörper relativ mehr Benzol enthalten ist. Wie weit dies geht, hängt natürlich zum Teil von der Menge F der festen Phase ab. Sehr deutlich aber erkennt man Symbasie von η mit J, d. h. **je grösser der Zusatz des Chromats ist, desto mehr wird Essigsäure in der Lösung zurückgehalten und Benzol verdrängt.** Die Lösungen verhalten sich also nicht wie ideal verdünnte; die Konzentrationsverschiebungen müssen Verschiebungen der Partialdrucke entsprechen, und zwar, wie bereits betont, in der Richtung, dass der Partialdruck der Essigsäure im Verhältnis zu dem des Benzols herabgesetzt wird, um so stärker, je mehr Chromat gelöst ist. Da das Chromat praktisch nur in Essigsäure, nicht in Benzol löslich ist, so finden wir wieder den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Verdrängungswirkung, der schon bei Siedepunktsmessungen in binären Gemischen festgestellt worden ist[1]). Quantitativ kann er hier wegen Fehlens der Endgefriertemperaturen nicht dargestellt werden, doch erkennt man leicht, dass er im Vergleich zu Effekten, wie sie bei

[1]) Drucker und Weissbach, loc. cit. Teubner, loc. cit.

Lösungen in einem einheitlichen Lösungsmittel auftreten, recht gross ist, ebenso wie bei den erwähnten Versuchen von WEISSBACH und von TEUBNER.

6. Die Änderung der Phasenzusammensetzung und die Depression der kryohydratischen Temperatur bei Jodzusätzen (Versuch 31 bis 39).

Der Verteilungskoeffizient von Jod zwischen flüssigem und festem Benzol ist von BECKMANN[1]) bestimmt worden. Er fand:

j_1	j_3	$\frac{j_1}{j_3}$
0·0339	0·01279	2·65
0·02587	0·00925	2·79
0·00945	0·00317	2·98

Den Gang hält er nicht für reell. Es scheint doch wohl eine kleine Konzentrationsabhängigkeit vorzuliegen, doch mag davon abgesehen werden. Es kommt das für die Ergebnisse nur wenig in Betracht, weil auch in Gleichung (7) λ nur ein Bruchteil von h ist, so dass auch für Jod bereits (6a) und (7a) brauchbare Näherungswerte liefern. Aus diesem Grunde ist auch eine zweite, theoretisch geforderte und im folgenden berücksichtigte Korrektur nur von geringer Bedeutung, die dadurch verursacht ist, dass in den hier behandelten Versuchen das flüssige Lösungsmittel nicht aus reinem Benzol besteht. Dieser Umstand beeinflusst die feste Phase nicht, mithin lässt sich aus dem BECKMANNschen Quotienten der Koeffizient h leicht berechnen, wenn man meine Bestimmung der Löslichkeit von Jod in den Gemischen Benzol + Essigsäure heranzieht.

In dem Gemisch mit 65% Benzol (kryohydratische Zusammensetzung) lösen sich

8·3% Jod bei 30° C,
6·3% ,, ,, 20° C,
3·4% ,, ,, 0° C,

während die Werte für reines Benzol 11·9, 8·3 und 4·6% sind. Die Quotienten

$$11{\cdot}9 : 8{\cdot}3 = 1{\cdot}44,$$
$$8{\cdot}3 : 6{\cdot}3 = 1{\cdot}32,$$
$$4{\cdot}6 : 3{\cdot}4 = 1{\cdot}35$$

[1]) BECKMANN, Z. physikal. Ch. 17, 123. 1895.

sind also fast temperaturunabhängig; demnach wurde als in allen Fällen für die kryohydratische Zusammensetzung und die ihr naheliegenden Zusammensetzungen hinreichend genauer Wert angesetzt:

$$h = \frac{2{\cdot}81}{1{\cdot}35} = 2{\cdot}08.$$

Dann findet man nach den Gleichungen (6) und (7) (siehe S. 161) folgendes (Tabelle 16):

Tabelle 16. **Phasenzusammensetzung nach dem Ausfrieren des eutektischen Gemisches mit Jod.**

Nr.	Z	λ	F	L_2	j_1	$1-S-J$	$1-s_1-j_1$	ε	η
31	−0·042	0·59	0·09	0·16	0·00126	0·644	0·645	0·551	0·551
32	−0·0196	0·62	0·312	0·128	0·00556	0·640	0·642	0·556	0·551
33	−0·0197	0·615	0·248	0·107	0·00851	0·635	0·632	0·563	0·563
34	−0·0335	0·610	0·261	0·083	0·01714	0·627	0·630	0·573	0·561
35	−0·0413	0·595	0·223	0·100	0·01814	0·632	0·636	0·558	0·543
36	−0·0287	0·609	0·295	0·089	0·02045	0·631	0·633	0·559	0·548
37	−0·0463	0·592	0·288	0·084	0·03210	0·623	0·628	0·564	0·541
38	−0·0660	0·559	0·228	0·124	0·03293	0·623	0·623	0·563	0·547

Abgesehen von dem durch die Fehlerübersetzung stark beeinflussten Versuch 31 zeigen die Werte von λ einen schwachen, aber unzweifelhaften Gang mit wachsendem Wert von j_1; nur Nr. 35 fällt etwas heraus.

Die Lösungen enthielten vor dem Gefrieren die Bruchteile $1-S-J$, nach dem Gefrieren $1-s_1-j_1$ an Benzol. Die Verhältnisse

$$\varepsilon = \frac{S}{1-S-J} \quad \text{und} \quad \eta = \frac{s_1}{1-s_1-j_1}$$

zeigen also bei den an Jod höher konzentrierten Lösungen eine merkliche Zunahme des Benzols in der Lösung in Übereinstimmung damit, dass — vgl. λ! — der Bodenkörper relativ weniger Benzol enthält. Das ist im wesentlichen wohl darauf zurückzuführen, dass anfangs fast niemals das genaue Verhältnis 0·550 des Eutektikums in der Lösung bestand, sondern zu wenig Benzol vorhanden war. Es musste dann mehr Essigsäure ausfrieren.

Dieses Ergebnis lässt also keine irgend auffällige Anomalie erkennen (um so weniger, als die Jodzusätze verhältnismässig gross waren). Wenn aber Verdrängungswirkungen des Zusatzes fehlen, so muss die Gefrierpunktsdepression sich additiv ergeben. Bei −8,0° C ist die Depressionskonstante der Essigsäure gleich 3·48°, wie oben (vgl. S. 149) berechnet, die des Benzols gleich 4·65°. Die rein additive

Zusammensetzung der totalen Depression auf Grund der Mengenverhältnisse ist hier nicht erlaubt, weil das Benzol Jod in feste Lösung mitnimmt. Die Korrektur ergibt sich mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten 2·08 von flüssigem Benzol gegen festes. Die Konzentration des Jods ist demnach im Verhältnis $\frac{2{\cdot}08 - 1}{2{\cdot}08} = 0{\cdot}52$ zu verkleinern, und man kann dies, wie leicht zu ersehen, in die Partialdepressionskonstante des Benzols einbeziehen. Demnach wird

$$E = 4{\cdot}65 \cdot 0{\cdot}645 \cdot 0{\cdot}52 + 3{\cdot}48 \cdot 0{\cdot}355 = 2{\cdot}80^\circ,$$

also die Depression des Anfangserstarrungspunktes, die dem Gehalt J entspricht, gleich

$$\Delta_{ber} = 2{\cdot}80 \cdot J \cdot \frac{1000}{254}.$$

Man findet:

Tabelle 17.

Nr.	Δ_{gef}	Δ_{ber}
31	0·07	0·013
32	0·08	0·05
33	0·14	0·08
34	0·22	0·15
35	0·24	0·17
36	0·24	0·18
37	0·33	0·28
38	0·37	0·30
39	0·62	0·51

Die Übereinstimmung ist nicht ganz vollkommen. Das dürfte zum Teil auf Fehlern in Δ_{gef}, zum Teil wohl auch auf den gemachten kleinen Vernachlässigungen, z. B. auf der Ungenauigkeit von $h = 2{\cdot}08$ beruhen[1]).

7. Die Änderung der Phasenzusammensetzung durch Ausfrieren des eutektischen Gemisches bei Schwefelzusatz.

Mit Schwefel wurde seiner geringen Löslichkeit wegen nur ein Versuch angesetzt. Da die Kontrollrechnungen für ihn gute Übereinstimmung zwischen S und S_{ber} und zwischen J und J_{ber} ergaben, soll er hier berücksichtigt werden. Er ergab folgende Zahlen:

[1]) Möglicherweise liegt die Ursache auch darin, dass anfangs meist nicht genau das kryohydratische Verhältnis besteht, dass also, bevor dieses erreicht wird, erst zuviel Essigsäure ausfrieren muss. Dass $\Delta_{gef} - \Delta_{ber}$ einen fast konstanten Wert hat, deutet allerdings wohl auf einen konstanten Fehler in Δ_{gef}.

L_1	S	s_1	s_2	J	j_1	x	F
0·73	0·3538	0·3509	0·3563	0·00087	0·00114	0·00027	0·237

L_2	Z	λ	$1-S-J$	$1-s_1-j_1$	$\varepsilon = \frac{S}{1-S-J}$	$\eta = \frac{s_1}{1-s_1-j_1}$
0·033	− 0·0062	0·643	0·6453	0·6479	0·548	0·541

Auch hier zeigt sich eine Abnahme des Benzols in der Lösung. Sie lässt sich jedoch hier nicht auf eine zu hohe Anfangskonzentration der Essigsäure und auf ein dadurch herbeigeführtes vermehrtes Ausfrieren der Essigsäure zurückführen, da das Anfangsverhältnis ε hier kleiner als 0·55 ist. Man könnte somit hier an einen ganz schwachen Verdrängungseffekt denken, wenn man nicht den Versuchsfehlern einen grösseren Einfluss zuerkennen will.

8. Silberperchlorat im kryohydratischen Gemisch.

a) Die Verschiebung der Phasenzusammensetzung.

Die gefundenen und errechneten Werte für die Versuche 65 bis 68 zeigt Tabelle 18.

Tabelle 18.

Nr.	L_1	s_1	s_2	j_1	x	J	S	F
65	0·756	0·3602	0·3361	0·00497	0·00281	0·00443	0·3534	0·108
66	0·690	0·3562	0·3458	0·00888	0·00572	0·00799	0·3532	0·092
67	0·770	0·3569	0·3463	0·00389	0·00226	0·00347	0·3545	0·108
68	0·841	0·3561	0·3528	0·00230	0·00133	0·00217	0·3549	0·055

Nr.	L_2	Z	λ	$1-S-J$	$1-s_1-j_1$	$\varepsilon = \frac{S}{1-S-J}$	$\eta = \frac{s_1}{1-s_1-j_1}$
65	0·136	+ 0·00011	0·640	0·6422	0·6349	0·550	0·567
66	0·218	− 0·0322	0·676	0·6388	0·6350	0·553	0·561
67	0·122	− 0·0226	0·621	0·6420	0·6392	0·552	0·558
68	0·104	− 0·0093	0·635	0·6430	0·6416	0·552	0·555

Versuch 65 zeigt Abweichung des Bodenkörpers von der ursprünglichen Zusammensetzung und einen abweichenden η-Wert. Wenn nicht Versuchsfehler dafür verantwortlich sind (was nach den Ergebnissen der Kontrollrechnungen nicht sehr wahrscheinlich ist), so liegt ein kleiner, jedenfalls nicht wesentlicher Aussalzeffekt vor.

b) Die Depression der kryohydratischen Temperatur.

Die berechnete Depression ist hier

$$\Delta_{\text{ber}} = 4{\cdot}25 \cdot \frac{J}{207} \cdot \frac{1000}{1-J}.$$

Nach Tabelle 19 ist der Quotient $\Delta_{ber}:\Delta_{gef}$ grösser als Eins, deutet

Tabelle 19.

Nr.	Δ_{gef}	Δ_{ber}	$\frac{\Delta_{ber}}{\Delta_{gef}}$
68	0·046	0·044	0·96
67	0·054	0·071	1·30
65	0·056	0·090	1·58
66	0·100	0·163	1·63

also auf Molekularassoziation. Angesichts dieser Andeutung ist nun zu fragen:

9. Geht $AgClO_4$ mit Benzol in feste Lösung?

Wenn Silberperchlorat nicht mit dem Benzol in feste Lösung geht, so gilt

$$F = \frac{j_1 - J}{j_1}.$$

Dann ist $L_2 = 1 - L_1 - F$ bekannt. Das gesamte in L_1 fehlende Salz ist dann in L_2 enthalten. Also muss sein:

$$x \cdot \frac{L_2 + F}{L_2} = j_1.$$

Tabelle 20 zeigt für die Versuche 56 und 57 eine Zusammenstellung der zur Prüfung der Gültigkeit dieser Formel nötigen Werte.

Tabelle 20.

Nr.	j_1	J	L_1	F	L_2	x	$x \cdot \frac{L_2+F}{L_2}$
56	0·001365	0·00175	0·7849	< 0	—	0·000662	—
57	0·00593	0·00572	0·8313	0·035	0·133	0·00185	0·00232

Die Rechnung ergibt bei Versuch 56 einen negativen F-Wert, bei Versuch 57 ist $x \cdot \frac{L_2 + F}{L_2}$ kleiner als j_1, 0·00232 gegen 0·00593. Also ist wahrscheinlich die Voraussetzung, dass $AgClO_4$ nicht mit in die feste Phase gehe, falsch; $AgClO_4$ bildet wahrscheinlich mit dem Benzol eine feste Lösung.

Dies lässt sich näher auf Grund der Versuche 59 und 60, eventuell auch 62 und 63 prüfen, wenn man hier die Essigsäure, die nicht mit ausfriert, als Konzentrationsindicator benutzt. Enthält die feste Phase keine Essigsäure, so gilt für den Lösungsrest

$$s_2 \cdot \frac{L_2 + F}{L_2} = s_1,$$

da der Lösungsrest dieselbe Zusammensetzung hat wie die abgesaugte Lösung. Daraus folgt:

$$L_2 = \frac{s_2}{s_1} \cdot (L_2 + F) = \frac{s_2}{s_1} \cdot (1 - L_1).$$

Hiernach kennt man auch $F = 1 - L_1 - L_2$. In $(L_2 + F)$ ist an Silberperchlorat enthalten der Bruchteil x, in L_2 davon nur der Bruchteil j_1, in F aber der Bruchteil j_3. Also ist

$$x \cdot (L_2 + F) = j_1 L_2 + j_3 F,$$

so dass
$$j_3 = \frac{x (L_2 + F) - j_1 L_2}{F}.$$

Die Versuche 59, 60, 62 und 63 ergeben nun folgendes:

Tabelle 21.

Nr.	s_1	s_2	L_1	L_2	F	j_1	x	j_3	$\frac{j_1}{j_3} = h$
59	0·09555	0·03232	0·5446	0·154	0·301	0·00380	0·00173	0·00067	6
60	0·09183	0·03055	0·5789	0·140	0·281	0·00916	0·00337	0·00048	19
62	0·1991	0·06561	0·6521	0·115	0·233	0·00586	0·00164	— 0·000444	—
63	0·1931	0·06559	0·5770	0·144	0·279	0·01381	0·00488	0·00028	49

Demnach enthält die feste Phase in der Tat etwas $AgClO_4$. Der Verteilungskoeffizient unterliegt starken Fehlerübersetzungen, da j_3 ziemlich klein ist. Erwartungsgemäss ist er aber bei 59 und 60 kleiner als bei 63. (62 scheint durch einen Fehler in x entstellt zu sein und muss ausser Betracht bleiben.) Es folgt also mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass $AgClO_4$ mit Benzol in feste Lösung geht, allerdings nur zu einem geringen Betrag.

Das gleiche Resultat brachten die beiden Versuche 70 und 71, die zur weiteren Prüfung der Frage angestellt wurden:

Tabelle 22.

Nr.	L_1	s_1	s_2	j_1	x	J
70	0·6626	0·01798	0·00362	0·00179	0·000367	0·00129
71	0·5648	0·01952	0·00472	0·00653	0·00168	0·00572

Nr.	S	F	L_2	j_3	$\frac{j_1}{j_3} = h$
70	0·01326	0·2700	0·0680	0·000007	180
71	0·01313	0·3278	0·1054	0·00018	36

Die sich hier ergebenden h-Werte können als Bestätigung der h-Werte der Versuche 59, 60 und 63 angesehen werden.

10. Der Molekularzustand des Silberperchlorats in Benzol und in benzolreichen Gemischen.

Setzt man

$$\lambda = \frac{N}{F} + (1 - s_1),$$

und darin

$$N = \frac{S - s_1 L_1}{s_2} \cdot s_1 - s_2 (L_2 + F),$$

sowie

$$F = \frac{S - s_1 L_1}{s_2} - \frac{J}{j_1} + L_1,$$

so erhält man aus Versuch 59 bis 63 λ-Werte, die durchweg grösser als Eins und somit sinnlos sind, und für F die unter F_1 verzeichneten Werte.

Setzt man weiter

$$F = 1 - L_1 - \frac{x}{j_1}(1 - L_1) = (1 - L_1)\left(1 - \frac{x}{j_1}\right),$$

so ergeben dieselben vier Versuche die unter F_2 verzeichneten Werte:

Tabelle 23.

Nr.	F_1	F_2
59	0·216	0·248
60	0·142	0·266
61	0·126	0·251
62	0·380	0·274

Die beiden Rechenmethoden führen also nicht zu übereinstimmenden Werten für F. Das beweist, dass hier die Theorie nicht erfüllt ist.

Die berechnete Depression

$$\Delta_{\text{ber}} = \frac{J}{1 - J} \cdot \frac{1000}{207} \cdot E$$

mit $E = 5{\cdot}13$ für reines Benzol, $E = 4{\cdot}91$ für die Versuche 59 und 60, $E = 4{\cdot}64$ für die Versuche 62 und 63 im Vergleich zu der gefundenen zeigt Tabelle 24.

Tabelle 24.

Nr.	J	E	Δ_{ber}	Δ_{gef}	$\frac{\Delta_{\text{ber}}}{\Delta_{\text{gef}}}$
56	0·00175	5·13	0·043	0·008	5·4
57	0·00572	5·13	0·142	0·046	3·1
59	0·00292	4·91	0·069	0·032	2·1
60	0·00795	4·91	0·189	0·063	3·0
62	0·00504	4·64	0·113	0·035	3·2
63	0·01117	4·64	0·253	0·034	7·5

Die viel zu klein gefundenen Depressionen können durch Auftreten der festen Lösung nicht erklärt werden; denn selbst der kleinste Wert von $h = 6$ (bei Versuch 59) würde Δ_{ber} von 0·069 nur auf

$$0·069\left(1 - \frac{1}{6}\right) = 0·057$$

reduzieren. Hiernach ist also $AgClO_4$ in Benzol polymer, was auch die für ein anorganisches Salz ungewöhnlich grosse Löslichkeit von vornherein vermuten lässt[1]).

11. Natriumchromat in eutektfernen Gemischen.

Für die Versuche 45 bis 55 (eutektferne Gemische) gibt die Kontrolle gute Übereinstimmung für S und J; λ ist innerhalb der Fehlergrenze gleich Null. Mithin haben diese Gemische, wie zu erwarten war, kein Benzol ausgeschieden.

Danach berechnet sich die Depression zu

$$\Delta_{ber} = \frac{j_1}{162} \cdot \frac{1000}{s_1} \cdot E,$$

worin $E = 3·7$, und es ergeben sich für die neun Versuche die in Tabelle 25 zusammengestellten Zahlen. Δ_{ber} und Δ_{gef} zeigen keine Übereinstimmung. Nach den Versuchen mit reinem Eisessig würde Δ_{gef} grösser als Δ_{ber} zu erwarten sein, aber für die negativen Werte von Δ_{gef} bietet sich keine Erklärung.

Tabelle 25. Na_2CrO_4 in eutektfernen Gemischen.

Nr.	Δ_{ber}	Δ_{gef}
45	0·03	0·08
46	0·06	0·26
47	0·17	0·41
49	0·02	− 0·13
50	0·06	0·03
51	0·14	0·16
53	0·02	− 0·76
54	0·06	− 0·68
55	0·21	− 0·14

[1]) Vgl. dazu die Ergebnisse von Hill (J. Am. chem. Soc. **43**, 254. 1921. **44**, 1163. 1922). Hill hat gefunden, dass ein Monobenzolat des $AgClO_4$ entsteht, aber er hat nicht mit dem reinen $AgClO_4$, sondern mit einem Hydrat davon gearbeitet. Seine Löslichkeiten des $AgClO_4$ stimmen nicht zu dem von mir gefundenen Wert. Da Hill anscheinend mit derselben Analysenmethode gearbeitet hat wie ich, so vermag ich die Abweichung nicht zu erklären. — Weitere Arbeiten von Hill, aus denen vor allem die sehr grosse Löslichkeit des $AgClO_4$ in Toluol hervorgeht, finden sich im J. Am. chem. Soc. **45**, 1143. 1923. **46**, 1123. 1924. **47**, 2702. 1925.

VI. Zusammenfassung.

Es wurden experimentell bestimmt:

Die vollständige Erstarrungskurve der Essigsäure—Benzol-Gemische,

die Gefrierpunktsdepression der Gemische, besonders des eutektischen, durch Natriumchromat, Jod, Schwefel, Chromsäureanhydrid und Silberperchlorat,

die Löslichkeit dieser Substanzen (ausser CrO_3) in Essigsäure—Benzol-Gemischen und den reinen Komponenten,

die Zusammensetzung aller Phasen im Erstarrungsgleichgewicht,

Die zu den Berechnungen erforderlichen Formeln wurden aufgestellt.

Es hat sich gezeigt, dass in Übereinstimmung mit den Löslichkeitseffekten die Zusammensetzung der Phasen beim Ausfrieren von eutektischen Benzol—Essigsäure-Gemischen durch kleine Zusätze in der Richtung verändert wird, wie es nach den verschiedenen Löslichkeiten zu erwarten ist.

Die Gefrierpunktserscheinungen zeigen Anomalien, die zum Teil durch die Aussalzeffekte und zum Teil wahrscheinlich durch Polymerieerscheinungen verursacht sind. Die Versuche zeigen, dass das Natriumchromat stark dissoziiert, das Silberperchlorat assoziiert ist.

Die quantitative Ausrechnung ist wegen der grossen Kompliziertheit der Systeme nicht durchführbar. Stoffe, die sich in dieser Beziehung und in bezug auf ihre Löslichkeit in den Komponenten des Lösungsgemisches günstiger verhalten, wurden nicht gefunden.

Löslichkeiten, Leitfähigkeiten und Siedepunktserhöhungen anorganischer und organischer Verbindungen in flüssigem Fluorwasserstoff[1]).

Von

Karl Fredenhagen.

(Nach Versuchen von GUSTAV CADENBACH und WILLI KLATT.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 1. 33.)

Nach einer Zusammenstellung der bisher gemessenen physikalisch-chemischen Daten des Fluorwasserstoffs werden Untersuchungen über das Verhalten des [*HF*] als Lösungsmittel mitgeteilt. [*HF*] übertrifft in seiner Fähigkeit, anorganische und organische Stoffe zu lösen und mit diesen gut leitende Lösungen zu bilden, alle anderen Lösungsmittel, auch das [H_2O]. Es wird gezeigt, dass hinsichtlich des Lösungs- und Ionenbildungsvermögens zwischen dem Fluorwasserstoff und anderen Lösungsmitteln keine Parallelität besteht. Besonders auffallend ist, dass Chlor, Brom und Jod in [*HF*] keine Ionen zu bilden vermögen, dass als Anion ausschliesslich das Fluorion auftritt, und dass in diesem Lösungsmittel keine Ionenfällungsreaktionen auftreten. Es wird gezeigt, dass nur die Fluoride in [*HF*] in gleicher Weise wie in [H_2O] zerfallen sind, während alle anderen Neutralsalze, wie z. B. das Kaliumnitrat, in [*HF*] vier Ionen bilden. Besonders auffallend ist die Fähigkeit des [*HF*], organische Substanzen zu lösen und mit ihnen sehr gut leitende Lösungen zu bilden. Die Ionenbildung erfolgt hierbei in der Weise, dass die organischen Verbindungen *HF* anlagern und die Anlagerungsverbindungen in ein komplexes Kation und das Fluorion zerfallen.

1. Physikalisch-chemische Eigenschaften des flüssigen Fluorwasserstoffs[1]).

Wie Tabelle 1 zeigt, steht *HF* in seinem physikalischen und chemischen Verhalten dem H_2O näher als den übrigen Halogenwasserstoffen.

Die Angabe über die molare Schmelzwärme des Fluorwasserstoffs entstammt Messungen, welche von G. JUNG und J. DAHMLOS auf meine Veranlassung ausgeführt wurden und welche demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden. An experimentellen Bestimmungen der Verdampfungswärme des Fluorwasserstoffs lag bisher nur die Messung von GUNTZ[2]) vor, der sie zu 7240 cal für 20 g Fluorwasser-

[1]) Siehe auch frühere Arbeiten: K. FREDENHAGEN und G. CADENBACH, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 245. 1930. K. FREDENHAGEN, Z. Elektrochem. **37**, 684. 1931.
[2]) GUNTZ, C. r. **96**, 1659. 1883.

Tabelle 1.

	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C	Molare Schmelzwärme	Molare Verdampfungswärme	Bildungswärme
H_2O	0	100	1·34	9·72	57·8
HF	− 83·0	19·5	1·09	6·15	63·0 [1]
HCl	− 114·0 [2]	− 85·8	0·50 [2]	3·6	22·0
HBr	− 86·0 [2]	− 67·1	0·62 [2]	4·0	12·1
HJ	− 53·6 [2]	− 36·0	0·72 [2]	4·4	1·4

stoff bestimmt. Da Fluorwasserstoff in der Gasphase stark assoziiert ist und sich der Assoziationsgrad stark mit Druck und Temperatur ändert, hängt die Verdampfungswärme von dem Assoziationszustand des gebildeten Dampfes ab, worauf GUNTZ nicht geachtet hat. Für die Verdampfungswärme zum gesättigten Dampf fanden wir für 20 g Fluorwasserstoff bei + 4·40° C 1704 cal und bei + 15·76° C 1751 cal. Aus der in der Nähe des Siedepunktes mit besonderer Sorgfalt aufgenommenen Dampfdruckkurve des Fluorwasserstoffs wurde für den Siedepunkt unter Atmosphärendruck eine Verdampfungswärme von 6150 cal berechnet. Diese Verdampfungswärme bezieht sich auf die Bildung des gesättigten Dampfes von der Zusammensetzung $[HF]_x$. Der Assoziationsfaktor x wurde zu $3·45 \pm 0·05$ entsprechend einem Molekulargewicht von angenähert 69 bestimmt. Für 20 g Fluorwasserstoff berechnet sich somit eine Verdampfungswärme von 1782 ± 10 cal in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten. Über weitere Einzelheiten siehe eine erschienene Arbeit[3]).

Für die DK wurden die folgenden Werte gefunden[4]):

Temperatur in °C	DK
− 73	174·8
− 70	173·2
− 42	134·2
− 27	110·5
0	83·6

Über die Reinherstellung und die Eigenleitfähigkeit des für die folgenden Untersuchungen verwandten Fluorwasserstoffs sei auf

[1]) v. WARTENBERG, Z. anorg. Ch. **151**, 326. 1926. K. FREDENHAGEN und O. TH. KREFFT, Z. Elektrochem. **35**, 670. 1929. O. RUFF, Z. anorg. Ch. **183**, 214. 1929. [2]) A. EUCKEN und E. KARWAT, Z. physikal. Ch. **112**, 478. 1924. [3]) K. FREDENHAGEN, Z. anorg. Ch. **210**, 210. 1933. [4]) K. FREDENHAGEN und J. DAHMLOS, Z. anorg. Ch. **178**, 272. 1928.

frühere Arbeiten verwiesen[1]) und nur hervorgehoben, dass es uns gelungen ist, Fluorwasserstoff herzustellen mit einem spezifischen Eigenleitvermögen von nur $1 \cdot 4 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm. Wir sind der Ansicht, dass das wahre Eigenleitvermögen des [*HF*] noch erheblich unter diesem Wert liegt, doch würde es eines grossen Aufwands an Mühe sowie an teuren Apparaten aus Edelmetallen erfordern, wenn man den Endwert des Eigenleitvermögens des [*HF*] auf experimentellem Wege ermitteln wollte. Für die vorliegenden Untersuchungen, mit Ausnahme des Verhaltens der in [*HF*] schwer löslichen Verbindungen, genügt ein [*HF*] von dem von uns erreichten Leitvermögen.

Einleitend sei noch bemerkt, dass zur Vermeidung einer umständlichen und sich immer wiederholenden Ausdrucksweise im folgenden die chemischen Formelzeichen des Fluorwasserstoffs oder die irgendeiner anderen chemischen Verbindung immer dann in eckige Klammern eingeschlossen sind, wenn ausgesprochen werden soll, dass diese Verbindungen in reinem Zustand als Lösungsmittel verwandt wurden.

2. Löslichkeiten anorganischer Verbindungen in [*HF*][2]).

Die qualitativen Versuche über die Löslichkeiten der Verbindungen wurden in Kölbchen aus Quarzglas ausgeführt. Wir hatten bei unseren Versuchen gefunden, dass Quarzglas von wasserfreiem [*HF*] nur sehr langsam angegriffen wird, und auch bei langem Gebrauch vollkommen durchsichtig bleibt. Hierdurch wurde es möglich, auch bei wenig löslichen Verbindungen die Auflösung an der Schlierenbildung und dem Verschwinden kleiner Kriställchen direkt zu beobachten. Die Versuche wurden, wenn nichts anderes bemerkt ist, bei Temperaturen zwischen 14° und 18° C ausgeführt. Wenn ein Salz als schwerlöslich oder unlöslich bezeichnet ist, so lag dem nicht nur die Beobachtung zugrunde, dass keine Schlierenbildung oder ein Auflösen kleinster Kriställchen beobachtet wurde, sondern es wurde auch die gesättigte Lösung vom Bodenkörper abgegossen, mit Wasser verdünnt und in der wässerigen Lösung nach analytischen Methoden geprüft, ob sich die zu untersuchenden Verbindungen spurenweise oder überhaupt nicht nachweisen liessen.

Bei einigen quantitativen Löslichkeitsbestimmungen wurde unter magnetischer Rührung mit einer platinüberzogenen Stahlkugel in

---

[1]) K. Fredenhagen und G. Cadenbach, Z. anorg. Ch. **178**, 289. 1928. [2]) Siehe auch K. Fredenhagen, Z. Elektrochem. **37**, 685. 1931, daselbst auch Angaben über die Versuche früherer Forscher.

einem geschlossenen Goldplatingefäss eine gesättigte Lösung der betreffenden Substanz hergestellt und von dieser Lösung ein genau bekanntes Volumen abgehebert, in dem die gelöste Menge bestimmt wurde.

Fluoride. Die Fluoride der Alkalimetalle und Ammoniumfluorid sind durchweg gut löslich. Bei KF und LiF wurde die Löslichkeit quantitativ bestimmt.

Kaliumfluorid. In der bei 0° gesättigten Lösung von KF wurden in 100 cm³ Lösung 38 g KF gefunden. Die Lösung enthält also 6·6 Mol KF im Liter.

Lithiumfluorid. In 100 cm³ einer bei 18° gesättigten Lösung wurden 2·6 g LiF gefunden; das entspricht einer 1 norm. Lösung. Nach neueren Bestimmungen, die von Bond und Stowe[1]) ausgeführt wurden, ist die Löslichkeit etwas grösser.

Die Löslichkeit der Fluoride von Cs, Rb und Na wurde nur qualitativ beobachtet. Aus diesen Beobachtungen und den quantitativen Messungen bei KF und LiF folgt, dass die Löslichkeit in der Reihenfolge Li, Na, K, Rb, Cs ansteigt. Die Reihenfolge der Löslichkeiten der Fluoride der Alkalimetalle in $[HF]$ ist also dieselbe, wie die Reihenfolge der Löslichkeit der Alkalimetallhydroxyde und Fluoride in $[H_2O]$.

Die Fluoride der Erdalkalimetalle sind nur schwach löslich. Verhältnismässig gut löslich ist BaF_2, am schwersten löslich ist MgF_2. Die Löslichkeit steigt in der Reihenfolge MgF_2, CaF_2, SrF_2, BaF_2 an. Dieselbe Reihenfolge ergibt sich für die Löslichkeit der entsprechenden Hydroxyde in $[H_2O]$.

Aluminiumfluorid geht nicht nachweisbar in Lösung, ebenso ZnF_2, FeF_3, PbF_2, CuF_2, HgF_2.

Sehr stark löslich sind TlF und AgF. Die Löslichkeit von AgF wurde quantitativ bestimmt. Es ergab sich, dass eine bei −15° C gesättigte Lösung in 100 cm³ 33 g AgF enthält. Das sind 2·6 Mol im Liter.

Chloride, Bromide und Jodide. Diese sind entweder unlöslich oder reagieren mit $[HF]$ unter Entweichen des betreffenden Halogenwasserstoffs und Bildung des Fluorids. Unverändert und ungelöst bleiben in $[HF]$: $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $NiCl_2$, $CeCl_2$, $CuCl_2$, $CuCl$, $HgCl_2$, HgJ_2, $AgCl$, $AgBr$, AgJ. Hingegen entwickeln die Chloride,

[1]) P. A. Bond und V. M. Stowe, J. Am. chem. Soc. 53, 30. 1931.

Bromide und Jodide der Alkalimetalle sowie der Erdalkalimetalle und $AlCl_3$ sehr lebhaft den betreffenden Halogenwasserstoff. Ebenso reagieren $FeCl_2$, $MnCl_2$, $CeCl_3$, $SbCl_5$.

Die Halogenwasserstoffe selbst sind in $[HF]$ äusserst wenig löslich und entweichen, wie der folgende Versuch zeigt, quantitativ, wenn man in $[HF]$ Substanzen einträgt, welche sich unter Bildung von Halogenwasserstoffen umsetzen: In einem Platintiegel, der 5 cm³ Fluorwasserstoff enthält, werden 0·1 g KCl eingetragen. Sofort entweicht HCl und es erfolgt vollständige Auflösung. Der Inhalt des Tiegels wird in eine Platinschale gegossen, einige Sekunden stehengelassen und dann durch Zusatz von Eisstückchen, die aus destilliertem Wasser hergestellt sind, verdünnt. Setzt man jetzt Silbernitratlösung zu, so ist nicht einmal Opalescenz zu beobachten. Auf Zusatz eines Tropfens 0·1 norm. HCl erfolgt jedoch sofort eine starke Trübung.

Dass die Umsetzung der Chloride, Bromide und Jodide, sofern sie nicht unlöslich sind, in $[HF]$ quantitativ, d. h. so weitgehend erfolgt, dass man die betreffenden Halogene in den Lösungen nicht mehr nachweisen kann, haben inzwischen P. A. Bond und V. M. Stowe an dem Beispiel des Kaliumjodids bestätigt[1]).

Cyanide und Azide. KCN entwickelt in Fluorwasserstoff stürmisch Blausäure; es entsteht eine klare Lösung. $Hg(CN)_2$ hingegen löst sich in reichlicher Menge ohne Entwicklung von HCN auf.

Natriumazid entwickelt stürmisch Stickstoffwasserstoffsäure.

K_2SiF_6 gibt eine heftige Entwicklung von SiF_4, das in $[HF]$ unlöslich ist.

Hydroxyde und Oxyde. Die Hydroxyde reagieren durchweg mit $[HF]$. HgO, PbO_2, MnO_2, SnO_2, Cr_2O_3, WO_3 und Mn_2O_3 sind indifferent gegen $[HF]$, d. h. sie werden weder verändert noch gelöst.

MgO, CaO, SrO, BaO und PbO reagieren mit $[HF]$ lebhaft, CaO unter Feuererscheinung. Da die entstehenden Fluoride wenig löslich bis fast unlöslich sind, gehen entsprechend geringe Mengen in Lösung. Al_2O_3 und CuO reagieren langsam und gehen nicht merklich in Lösung.

Ag_2O löst sich reichlich und rasch unter Bildung von AgF und Wasser.

Nitrate. KNO_3, $NaNO_3$ und $AgNO_3$ sind gut löslich. Unlöslich sind: $Cu(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Pb(NO_3)_2$ und $Co(NO_3)_2$.

---

[1]) P. A. Bond und V. M. Stowe, J. Am. chem. Soc. **53**, 30. 1931.

Sulfate. K_2SO_4 und Na_2SO_4 sind gut löslich. $CaSO_4$ löst sich nur spärlich. $ZnSO_4$, $CdSO_4$ und $CuSO_4$ sind nicht nachweisbar löslich.

Chlorate und Perchlorate. $KClO_3$ ist reichlich löslich; die grünlich-gelbe Lösung entwickelt Dämpfe, die nach ClO_2 riechen. $Ba(ClO_3)_2$ ist mässig löslich. Die Lösung ist ebenfalls grüngelb und riecht nach ClO_2; $KClO_4$ ist wenig löslich.

Chromate und Permanganate. Kaliumbichromat löst sich in [HF] mit braunroter Farbe, wobei rotgelbe, leicht kondensierbare Dämpfe, wahrscheinlich Chromoxyfluorid, entstehen. Kaliumpermanganat löst sich, wie schon Gore fand, in [HF] mit grüner Farbe. Wir fanden weiter, dass hierbei hellgrüne Dämpfe entwickelt werden, die stark oxydierend wirken und leicht kondensiert werden können. Eine nähere Untersuchung der entstehenden Dämpfe steht noch aus, da es schwer ist, die entstehende grüne Verbindung von überschüssigen HF-Dämpfen zu befreien, ohne dass Zersetzung eintritt.

Auf Grund unserer Untersuchungen können wir schliessen, dass nicht nur die Bichromate, Permanganate, sondern auch Nitrate, Sulfate und Chlorate, wie wahrscheinlich alle anorganischen Sauerstoffsäuren, mit [HF] Umsetzungen eingehen, deren Verlauf im einzelnen noch näher bestimmt werden muss.

3. Allgemeine Gesichtspunkte über die Löslichkeiten und das Verhalten anorganischer Verbindungen in [HF].

[H_2O] und [HF] besitzen bei 0° C angenähert die gleiche DK. Nach der bis vor kurzem herrschenden Ansicht, dass das Lösungsvermögen verschiedener Lösungsmittel wesentlich durch ihre DK bestimmt sei, hätte man also für [H_2O] und [HF] bei 0° C ein ähnliches Lösungsvermögen erwarten sollen. In dem Verhalten von [H_2O] und [HF] als Lösungsmittel besteht aber in keiner Weise eine Ähnlichkeit wie sie hinsichtlich des Verhaltens von Lösungsmitteln bekannt ist, welche einander in ihrem chemischen Aufbau und Charakter ähnlich sind, wie z. B. dem Wasser und den Alkoholen, dem Ammoniak und den Aminen oder der Blausäure und dem Acetonitril. Eine gewisse relative Ähnlichkeit zwischen [H_2O] und [HF] als Lösungsmittel kann man nur in dem einen Punkte feststellen, dass nämlich die Löslichkeiten der Fluoride in [HF] in ähnlicher Weise verlaufen wie die Löslichkeiten der Hydroxyde in [H_2O]. Im übrigen aber zeigt die vorstehende Zusammenstellung, dass eine Parallelität hinsichtlich des Lösungsvermögens bei [H_2O] und [HF] in keiner Weise vorhanden

ist. Wenn man die Ursache für dieses verschiedene Verhalten erforschen will, ist es notwendig, die Fälle herauszuarbeiten, in denen diese Verschiedenheit besonders auffällig zutage tritt. Einige derartige Beispiele seien im folgenden zusammengestellt.

a) Das verschiedene Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide in $[H_2O]$ und in $[HF]$.

Die in $[H_2O]$ leicht löslichen und stark dissoziierten Alkalihalogenide setzen sich in $[HF]$ gemäss der Gleichung um:

$$NaCl + HF = Na^{\cdot} + F' + HCl,$$

wobei der entstehende Halogenwasserstoff, wie schon dargelegt, quantitativ entweicht; das entstehende Alkalifluorid ist in der Lösung in $[HF]$ stark dissoziiert. Andere Metallhalogenide, wie z. B. das in $[H_2O]$ leicht lösliche $ZnCl_2$, sind in $[HF]$ nicht nachweisbar löslich. Unsere in Abschn. 2 beschriebenen Versuche zeigen, dass eine etwaige Löslichkeit der Chloride, Bromide und Jodide unterhalb der mit den empfindlichsten analytischen Methoden erreichbaren Grenze bleibt und zwar sowohl bei Verwendung ihrer Metall- wie ihrer Wasserstoffverbindungen. Wenn man trockenen Chlorwasserstoff durch $[HF]$ leitet und die Leitfähigkeit beobachtet, so findet man keine Veränderung derselben. Die Wasserstoffverbindungen von Chlor, Brom und Jod vermögen somit in $[HF]$ keine Ionen zu bilden. Wir können daher sagen, dass die Wasserstoffverbindungen dieser Halogene, obwohl sie sich in $[H_2O]$ als starke Säuren verhalten, in $[HF]$ nur den Charakter äusserst schwacher Säuren besitzen und weniger dissoziiert sind als z. B. HCN oder H_2S in $[H_2O]$.

Unter Anwendung der Ausdrucksweise von der ionogenen Bindung könnte man demgemäss sagen, dass die Halogene Chlor, Brom und Jod in ihren Wasserstoffverbindungen gegenüber $[H_2O]$ ionogen, gegenüber $[HF]$ aber nicht ionogen gebunden sind. In diesem Zusammenhang habe ich schon in früheren Arbeiten darauf hingewiesen, dass man von einer ionogenen Bindung nicht an sich sprechen kann, sondern nur in bezug auf das Verhalten einer Verbindung gegenüber einem bestimmten Lösungsmittel, denn das Wort von einer „ionogenen Bindung“ ist in dem bis heute gebrauchten Sinne nur eine Umschreibung des Verhaltens der betreffenden Verbindung gegenüber einem gegebenen Lösungsmittel und gibt keine Erklärung, warum sich die gleiche Verbindung gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln verschieden verhält.

Das verschiedene Verhalten dieser Halogenwasserstoffe gegenüber $[H_2O]$ und $[HF]$ ist überdies ein schlagendes Beispiel dafür, dass die elektrolytische Dissoziation nicht durch eine dielektrische Wirkung erklärt werden kann, welche die Lösungsmittel gemäss ihrer DK auf gelöste Dipole ausüben.

Weiter folgt hieraus, dass es unmöglich ist, die elektrolytischen Lösungsionen als Gasionen aufzufassen, welche Moleküle des Lösungsmittels angelagert haben, weil sich alsdann die Halogene Chlor, Brom und Jod in $[H_2O]$ und $[HF]$ in ähnlicher Weise verhalten müssten. Das völlig verschiedenartige Verhalten dieser Elemente ist vielmehr ein Beweis dafür, dass die elektrolytische Dissoziation nur durch spezifische Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem erklärbar ist in dem von mir in meinen früheren Arbeiten dargelegten Sinne[1]).

b) Die verschiedenartigen Vorgänge bei der Bildung leitender Lösungen in $[H_2O]$ und in $[HF]$.

Es sei vorausgeschickt, dass die Mehrzahl sowohl der anorganischen wie auch der organischen Verbindungen bei ihrer Auflösung in $[HF]$ Lösungen ergibt, welche den elektrischen Strom vorzüglich leiten und im allgemeinen sogar erheblich grössere Leitfähigkeiten besitzen als gleich konzentrierte Lösungen in $[H_2O]$. Die Ionenbildung erfolgt jedoch nur bei der Auflösung der Metallfluoride bei beiden Lösungsmitteln nach dem uns beim $[H_2O]$ bekannten Schema, nämlich z. B. beim Kaliumfluorid gemäss der Gleichung:

$$KF = K^{\cdot} + F'.$$

Dasselbe gilt für alle anderen Metallfluoride. Löst man aber irgendwelche anderen Verbindungen, so zeigen diese hinsichtlich der Vorgänge bei der Ionenbildung in $[H_2O]$ und in $[HF]$ ausnahmslos ein

[1]) Diese von mir seit 1905 mit Nachdruck vertretene Ansicht (K. Fredenhagen, Ann. Physik **17**, 285. 1905. Z. Elektrochem. **11**, 496. 1905. Z. physikal. Ch. **98**, 38. 1921 sowie meine späteren Arbeiten) ist inzwischen wohl allgemein zur Annahme gelangt. Siehe hierzu z. B. in der von K. Fajans herausgegebenen Elektrochemie (Bd. XII des Handbuchs der Experimentalphysik, Leipzig 1932) die Ausführungen von L. Ebert auf S. 110 und besonders die Anmerkung des Herausgebers auf S. 203. Die Ausführungen, welche K. Fajans über die historische Entwicklung dieser Erkenntnis macht, sind allerdings reichlich unvollständig und gehen auch sachlich um die entscheidenden Fragestellungen herum (K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 81. 1932).

völlig verschiedenes Verhalten. Wenn wir z. B. HNO_3 oder CH_3COOH in $[H_2O]$ lösen, so erfolgen die Vorgänge:

$$HNO_3 = H^{\cdot} + NO_3',$$
$$CH_3COOH = H^{\cdot} + CH_3COO'.$$

In $[HF]$ aber treten statt dessen die Reaktionen ein:

$$HNO_3 + HF = HNO_3 \cdot HF \quad = HNO_3 \cdot H^{\cdot} + F',$$
$$CH_3COOH + HF = CH_3COOH \cdot HF = CH_3COOH \cdot H^{\cdot} + F'.$$

In gleicher Weise verhalten sich — abgesehen von noch weiter hinzutretenden sekundären Reaktionen, welche später besprochen werden — auch alle andern Sauerstoffsäuren, sowie eine grosse Anzahl von organischen Verbindungen. Alle diese Verbindungen lagern bei ihrer Auflösung in $[HF]$ Fluorwasserstoff an und bilden Komplexverbindungen, welche im allgemeinen weitgehend in ein komplexes Kation zerfallen sind, das aus der gelösten Verbindung mit einem oder auch mehreren angelagerten Wasserstoffatomen besteht, und aus der entsprechenden Anzahl von Fluorionen als Anionen.

Noch auffallender wird dies verschiedenartige Verhalten, wenn wir statt der Sauerstoffsäuren Salze dieser Säuren in $[HF]$ lösen. Während nämlich die binären Salze in $[H_2O]$ in bekannter Weise in zwei Ionen zerfallen, erfolgen bei ihrer Auflösung in $[HF]$ Vorgänge, welche die Bildung von vier Ionen zur Folge haben. Hierfür seien zwei Beispiele gegeben:

$$KNO_3 + 2\,HF = K^{\cdot} + HNO_3 \cdot H^{\cdot} + 2\,F',$$
$$CH_3COOK + 2\,HF = K^{\cdot} + CH_3COOH \cdot H^{\cdot} + 2\,F'.$$

Dieser Sachverhalt ist von uns durch mehr als 100 Messungsreihen von Leitfähigkeiten und Siedepunktserhöhungen in eindeutiger Weise sichergestellt worden. Kaliumfluorid, Kaliumnitrat und Kaliumacetat geben in $[H_2O]$ Leitfähigkeiten und Siedepunktserhöhungen von ähnlicher Grösse. In $[HF]$ aber geben Kaliumnitrat und Kaliumacetat Leitfähigkeiten und Siedepunktserhöhungen, welche angenähert doppelt so gross sind wie die gleich konzentrierter Lösungen von Kaliumfluorid. Beim Lösen dieser oder anderer Salze, welche mit dem Fluorwasserstoff nicht das Anion gemeinsam haben, erhält man molekulare Leitfähigkeiten und Siedepunktserhöhungen, welche angenähert gleich der Summe der Beträge sind, welche man erhalten würde, wenn man das Fluorid des Kations des zu lösenden Salzes und die Säure seines Anions für sich in $[HF]$ lösen würde. Über die entsprechenden experi-

mentellen Belege habe ich schon auf der Bunsengesellschaft 1931[1]) vorgetragen und stelle das inzwischen noch sehr erweiterte Untersuchungsmaterial weiter unten ausführlich zusammen. Das Endergebnis aller dieser Versuche über das Verhalten von Verbindungen in [*HF*] kann man dahin zusammenfassen, dass alle Verbindungen, welche man auch immer in [*HF*] auflöst, im Endergebnis stets zu Lösungen von Fluoriden führen. Als Kationen treten hierbei einerseits ebenso wie bei Lösungen in [H_2O] die bekannten Metallionen, andererseits aber zahlreiche bisher unbekannte Komplexionen auf, deren Konstitution noch erforscht werden muss. Als Anion aber existiert in [*HF*] ausschliesslich das Fluorion, während bei Lösungen in [H_2O] verschiedenartige Anionen in grosser Zahl bekannt sind. Ein weiterer Beweis für dieses auffallende Ergebnis sei noch im folgenden Abschnitt gegeben.

c) Das Fehlen der normalen Ionenfällungsreaktionen bei Lösungen in [*HF*].

Das völlig verschiedenartige Verhalten der beiden Lösungsmittel [H_2O] und [*HF*] kommt am auffallendsten wohl darin zum Ausdruck, dass bei den Lösungen in [*HF*] die normalen Ionenfällungsreaktionen ausbleiben, dass also alle diejenigen Vorgänge fehlen, welche die Grundlage des für Lösungen in [H_2O] so ausserordentlich mannigfaltigen und wichtigen Gebiets der analytischen Chemie bilden. Die Erklärung für dies besondere Verhalten liegt darin begründet, dass alle Verbindungen, welche man auch immer in [*HF*] auflöst, im Endergebnis stets Lösungen von Fluoriden ergeben. Um zu einem Verständnis für dies eigenartige Verhalten zu gelangen, braucht man sich nur zu überlegen, wie sich Lösungen in [H_2O] verhalten würden, wenn auch in diesem Lösungsmittel kein anderes Anion als das des Lösungsmittels selbst, nämlich das Hydroxylion, auftreten würde, d. h. wenn in [H_2O] nur Lösungen von Hydroxyden beständig sein würden. Alsdann würden auch in [H_2O] keine Fällungsreaktionen, sondern nur die verhältnismässig geringfügigen Löslichkeitsbeeinflussungen durch das gleichnamige Anion auftreten. Das Fehlen jeglicher Fällungsreaktionen bei Lösungen in [*HF*] ist also ebenfalls ein Beweis dafür, dass in diesem Lösungsmittel kein anderes Anion als ausschliesslich das Fluorion auftritt.

---

[1]) K. Fredenhagen, Z. Elektrochem. **37**, 684. 1931.

d) Das Fehlen von Neutralisationsvorgängen bei Lösungen in [*HF*].

Da auch reiner [*HF*] leitet, muss eine Dissoziation vorliegen gemäss der Gleichung:

$$HF = H^{\cdot} + F',$$

wobei wir noch annehmen könnten, dass das Wasserstoffion unter Anlagerung von *HF* ein $H_2F^{\cdot}$-Ion bildet. Wenn wir die Verbindungen, welche mit dem Lösungsmittel das Kation oder das Anion gemeinsam haben, ganz allgemein als Säuren oder als Basen bezeichnen, so würden in [*HF*] die Verbindungen *HS* als Säuren und die Verbindungen *BF* als Basen zu bezeichnen sein, wobei *S* und *B* Atome oder Atomgruppen bedeuten, welche in [*HF*] Anionen bzw. Kationen zu liefern vermögen.

Nach den Ausführungen des vorigen Abschnitts kennen wir Verbindungen vom Typus *BF*, d. h. solche, welche in [*HF*] Kationen bilden, welche dem Lösungsmittel fremd sind, in grosser Anzahl. Zu diesen Verbindungen gehört z. B. auch das Wasser oder vielmehr die Verbindung H_3OF. Fügen wir zu reinem [*HF*] in geringer Konzentration H_2O hinzu, so erfolgt die Reaktion:

$$H_2O + HF = H_3OF = H_3O^{\cdot} + F'.$$

Die Folge ist eine Vergrösserung der Konzentration der Fluorionen und eine Verkleinerung der Konzentration der Wasserstoff- oder $H_2F^{\cdot}$-Ionen, weil das Ionenprodukt des reinen [*HF*] nicht überschritten werden kann.

Dagegen ist es uns bis heute nicht gelungen, eine Verbindung vom Typus *HS* zu finden, welche in [*HF*] ein dem Lösungsmittel fremdes Anion liefert, welche also in [*HF*] nach der Gleichung zerfallen wäre

$$HS = H^{\cdot} + S'.$$

Solange aber solche Verbindungen nicht gefunden sind, ist bei Lösungen in [*HF*] auch kein Neutralisationsvorgang gemäss der Gleichung

$$HS + BF = B^{\cdot} + S' + HF$$

möglich.

Es erhebt sich nun die Frage, ob unsere bisherigen Untersuchungen unvollständig sind, und ob man nicht doch noch Verbindungen finden könnte, welche bei ihrer Auflösung in [*HF*] keine Fluorionen, sondern irgendwelche andere Anionen liefern. Wir werden deshalb in einem späteren Abschnitt die Frage zu erörtern haben, ob es Atome oder Atomgruppen gibt oder geben könnte, welche in [*HF*] lösungsmittelfremde Anionen zu bilden vermögen, oder ob dies grundsätzlich nicht der Fall sein kann.

e) Der Armut der Lösungen in [*HF*] an Anionen steht ein grosser Reichtum an Kationen gegenüber.

In den vorhergehenden Abschnitten ist dargelegt worden, dass in den Lösungen in [*HF*] kein anderes Anion als ausschliesslich das Fluorion existenzfähig ist. Die Chemie der Lösungen in [*HF*] ist deshalb jedoch keineswegs weniger mannigfaltig als die der Lösungen in [H_2O], sondern der Armut an Anionen steht ein grosser Reichtum von bisher unbekannten komplexen Kationen gegenüber. Einige Hinweise auf diese neuartigen Kationen sind schon im vorstehenden gegeben, die grösste Zahl derselben gehört jedoch, wie wir sofort besprechen werden, dem Gebiet der organischen Chemie an.

f) Sekundäre Umsetzungen bei Lösungen in [*HF*].

Es ist schon berichtet worden, dass Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat mit [*HF*] Umsetzungen erleiden, und dass wahrscheinlich auch bei anderen Sauerstoffsäuren derartige Umsetzungen stattfinden, wie es ja auch bekannt ist, dass sich Schwefelsäure in [*HF*] zum Teil in Fluorsulfonsäure umsetzt. Leider bin ich aus Mangel an Mitarbeitern noch nicht zu einer näheren Untersuchung dieser zum Teil sehr auffallenden Vorgänge gekommen.

4. Löslichkeiten und Verhalten organischer Verbindungen in [*HF*].

Im folgenden ist nur ein kurzer Auszug aus unseren umfangreichen Untersuchungen auf diesem Gebiet gegeben, über welche wir ausführlich in einer Arbeit in einer Zeitschrift für organische Chemie berichten werden.

1. Alkohole. Die aliphatischen Alkohole sind in [*HF*] unter Entstehung gut leitender Lösungen unbegrenzt löslich:

$$CH_3OH + HF = CH_3OH \cdot HF = \left[{}^{CH_3}_{H}\!\!>O-H\right]^{\cdot} + F'.$$

Unter Anlagerung von *HF* entsteht hierbei zunächst eine Anlagerungsverbindung, welche in ein komplexes Kation und das Fluorion als Anion gespalten ist. Im Sinne der Komplextheorie von Werner, Hantzsch und Pfeiffer[1]) verhält sich hierbei das Sauerstoffatom als vierwertig und betätigt sich im Komplex mit der Koordinationszahl 3. Analog wie die Alkohole verhält sich das Wasser.

Reaktionen im Sinne der Gleichung:

$$R \cdot OH + HF = RF + H_2O$$

[1]) F. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Ferdinand Enke, Stuttgart 1927.

finden bei den aliphatischen Alkoholen nicht in nachweisbarem Masse statt. Dagegen konnte nachgewiesen werden, dass sich Methyl- und Äthylfluorid, welche in $[HF]$ leicht löslich sind, in diesem Lösungsmittel mit H_2O zu den Alkoholen umsetzen.

Die Lösungen der Alkohole in $[HF]$ zeigen grosse Leitfähigkeiten und gehorchen dem Verdünnungsgesetz mit Dissoziationskonstanten in der Grösse von mittelstarken bis zu relativ starken Elektrolyten. Auch zwei- und mehrwertige Alkohole sind leicht löslich und geben ebenfalls gut leitende Lösungen.

2. Phenole. Phenol ist gut löslich, doch zeigen die Lösungen nur eine geringe Leitfähigkeit. Pikrinsäure ist schwer löslich.

3. Aldehyde und Ketone, sowohl aliphatische wie cyclische, wurden in grosser Zahl untersucht. Sie sind leicht löslich und geben in der Mehrzahl gut leitende Lösungen.

4. Äther. Die Äther der aliphatischen Reihe sowie auch gemischte Äther sind leicht löslich und geben gut leitende Lösungen. Diphenyläther ist unlöslich, ebenso auch Diphenylenoxyd.

5. Ein- und mehrbasische Säuren sowohl der aliphatischen wie der cyclischen Reihe sind im allgemeinen leicht löslich und geben gut leitende Lösungen. Bei Ameisensäure, Essigsäure usw. erfolgt die Ionenbildung überwiegend nach dem Schema:

$$R \cdot COOH + HF = RCOOH \cdot HF = [RCOOH \cdot H]^{\cdot} + F'.$$

Bei Benzoesäure tritt in noch erheblich stärkerem Masse als bei der Essigsäure der weitere Vorgang hinzu:

$$C_6H_5 \cdot COOH + HF = C_6H_5COOH \cdot HF \begin{cases} \nearrow [C_6H_5COOH \cdot H]^{\cdot} + F' \\ \searrow C_6H_5COF + H_2O \end{cases}$$

Die Leitfähigkeiten der Chloressigsäuren in $[HF]$ nehmen ab in der Reihenfolge Mono-, Di-, Trichloressigsäure und sind erheblich kleiner als die der Essigsäure.

6. Säureanhydride. Essigsäure-, Chloressigsäure-, Bernsteinsäure-, Maleinsäure-, Benzoesäure- und Phthalsäureanhydrid sind leicht löslich. Bei ihnen erfolgt eine Umsetzung nach dem Schema:

$$\begin{matrix} RCO \\ RCO \end{matrix} \!\!> O + 2\,HF = [RCOOH \cdot H]^{\cdot} + F' + RCOF.$$

7. Kohlenhydrate einschliesslich Cellulose sind leicht löslich. Bei der Cellulose[1]) wurde nachgewiesen, dass die Auflösung von

[1]) K. Fredenhagen und G. Cadenbach, Angew. Ch. **46**, 113. 1933.

einer Aufspaltung der Sauerstoffbrücken und der Bildung von Glucosylfluorid begleitet ist, gemäss der Gleichung:

$$(C_6H_{10}O_5)_x + x(HF) = x(C_6H_{11}O_5F).$$

Die Lösungen der verschiedenen Kohlenhydrate zeigen ganz spezifische Siedepunktserhöhungen und Leitfähigkeiten, aus denen man auf die Natur der entstehenden Abbauprodukte schliessen kann.

8. Stickstoffhaltige Verbindungen. Acetonitril, Benzonitril, Azobenzol, Glykokoll, Harnstoff, Pyridin, Acetamid, Anilin, Nitromethan, Nitrobenzol, Nitrotoluole, Dinitrobenzole, Nitrophenole, Urethan, Acetanilid, Chinolin, Benzidin, Naphthylamin und andere sind leicht löslich und geben meist gut leitende Lösungen.

9. Säurefluoride. Acetylfluorid und Benzoylfluorid sind leicht löslich, bewirken jedoch keine sicher erkennbare Erhöhung der Leitfähigkeit. Die anderen Säurehalogene, z. B. Acetylchlorid und Benzoylchlorid, setzen sich in $[HF]$ zu Säurefluoriden um unter quantitativem Entweichen der entstehenden Halogenwasserstoffe.

10. Alkylfluoride. Methylfluorid und Äthylfluorid sind leicht löslich, die Lösungen leiten nicht. Die anderen Alkylhalogene setzen sich in $[HF]$ besonders bei Gegenwart von Silbersalzen leicht zu den Alkylfluoriden um. Die Alkylfluoride selbst reagieren in $[HF]$ mit H_2O unter Bildung der betreffenden Alkohole.

11. Von sonstigen leicht löslichen Stoffen seien noch aufgezählt: Dioxan, Campher, Piperin, Indigo, Äthyl- und Amylacetat, Glycerinester der Fettsäuren, Betol, Urethan, Salol sowie viele Eiweissstoffe.

12. Von Stoffen, welche in $[HF]$ schwer- bis unlöslich sind, seien die folgenden aufgezählt: Alizarin S, Anthracen, *l*-Apfelsäure, Äthylbromid, Äthylchlorid, Äthylendichlorid, Benzalchlorid, Benzine, Benzol, Benzotrichlorid, Benzylchlorid, Brombenzoesäuren, Brombenzol, Bromdiphenyl, Bromnaphthaline, Bromoform, Bromphenole, Bromtoluole, Bromxylole, Casein, Chlorbenzol, Chlorbenzylbromid, *p*-Chlordiphenyl, Chlorjodbenzol, Chlorjodmethan, Chloroform, Chlortoluole, Chlorphenole, Cholesterin, Cyclohexan, Cyclohexanol, Cyclohexen, Dekalin, Dibenzyl, Dibrombenzol, Dibromphenol, Dichordiphenyl, Dichlorphenol, Diphenyl, Diphenylbenzol, Diphenyläther, Diphenylenoxyd, Diphenyl-*p*-sulfosäure, Eosin, Fluoren, Fluorbenzol, Fuchsin S, Hämoglobin, Harnsäure, Hexan, Hexachloräthan, Hexahydrotoluol, Lignin, Ligroin, Methylcyclohexan, Naphthalin, Nitrobrombenzol, *p*-Nitrosalicylsäure, Nucleinsäure, Paraffin(-öl), Pentan, Petroläther,

Phenanthren, Phenylcyclohexan, Pikrinsäure, Pikrylchlorid, Polystyrol, Schwefelkohlenstoff, Stilben, Tannin (Gerbsäure), Iso- und Terephthalsäure, Terephthalsäurediäthylester, Tetrabrommethan, Tetrachlorkohlenstoff, Tetralin, Thiocarbanilid, *p*-Thiokresol, Thiophenol, Triphenylmethan, Tribrom(Chlor)-Benzol, Trichlorphenole, Toluol, Xylole.

Zu den in [*HF*] schwer löslichen bis unlöslichen Verbindungen gehören also alle Kohlenwasserstoffe, sowohl die mit kettenförmiger sowie mit ringförmiger Anordnung. Darüber hinaus finden sich zahlreiche Hinweise, dass die Einführung sogenannter negativer Gruppen, besonders der Halogene, die Löslichkeit herabsetzt. Weitergehende eindeutige und allgemein gültige Gesichtspunkte für die Löslichkeit in [*HF*] aber lassen sich bei diesem Lösungsmittel ebensowenig wie bei anderen aufstellen. Dasselbe gilt in bezug auf die Frage nach der Grösse der Leitfähigkeit der entstehenden Lösungen.

13. Die polymerisierende Wirkung des Fluorwasserstoffs. Zahlreiche Stoffe mit olefinischer Bindung sowie mit mehrfachen Bindungen werden durch [*HF*] polymerisiert, sowie sie mit diesem Lösungsmittel in Berührung kommen. Bei längerer, aber immer noch verhältnismässig kurzer, d. h. höchstens etwa 30 Minuten dauernder, Einwirkung erhält man hierbei die höchsten bisher bekannten Polymerisationsstufen der betreffenden Verbindungen. Untersucht wurden: Ölsäure, Leinöl, Mohnöl, Ricinusöl, Sonnenblumenöl und Sojabohnenöl, sowie Amylen, Butadien, Dipenten, Inden, Isopren, Piperylen, Pyrrol, Thiophen und Thionaphthen.

5. Allgemeiner Vergleich von Lösungsmitteln hinsichtlich ihrer lösenden Eigenschaften und ihrer Fähigkeit, mit den gelösten Verbindungen leitende Lösungen zu bilden.

Das im vorstehenden zusammengestellte Material über das Verhalten des [*HF*] als Lösungsmittel haben wir noch durch mehr als 100 Messungsreihen von molekularen Sidepunktserhöhungen und Leitfähigkeiten, welche in anschliessenden Arbeiten mitgeteilt werden, ergänzt und bestätigt. Wenn man den [*HF*] mit anderen Lösungsmitteln zunächst nur von dem Gesichtspunkt aus vergleicht, welches Lösungsmittel die grösste Anzahl von Verbindungen löst und welches mit der grössten Anzahl derselben gut leitende Lösungen bildet, so ist festzustellen, dass der [*HF*] hinsichtlich beider Eigenschaften alle anderen Lösungsmittel, auch das [H_2O], weit übertrifft. Wenn man aber weiter

der Frage nachgeht, ob die lösenden und ionenbildenden Eigenschaften der verschiedenen Lösungsmittel gegenüber den verschiedenen Verbindungen nur der Grösse nach gegeneinander abgestuft sind, sonst aber einander parallel gehen, so sieht man, dass von einer derartigen Parallelität etwa zwischen [HF] und [H_2O] in keiner Weise die Rede sein kann, dass sich aber derartige Parallelitäten finden, wenn man Lösungsmittel miteinander vergleicht, welche einander chemisch ähnlich sind, wie [H_2O] und die Alkohole, [NH_3] und die Amine, [HCN] und die Nitrile oder auch [HF] mit den andern Halogenwasserstoffen[1]).

Hieraus aber folgt, dass die lösenden und ionenbildenden Kräfte ausgesprochen spezifisch, d. h. also das sind, was man als chemische Kräfte bezeichnet. Diese Kräfte finden ihr exaktes Mass bei neutralen Löslichkeiten in den Verteilungszahlen bzw. bei ionenbildenden Vorgängen in den von mir im Anschluss als die Nernstschen elektrolytischen Lösungstensionen definierten elektrolytischen Lösungszahlen[1]). Es fragt sich nun, ob es möglich ist, diese Lösungskräfte mit irgendwelchen anderen Eigenschaften der Lösungsmittel und der zu lösenden Verbindungen in Beziehung zu bringen. Es wäre nach dieser Richtung schon ein Fortschritt, wenn man erklären könnte, warum in [HF] im Gegensatz zu allen andern bekannten Lösungsmitteln nur ein einziges Anion, nämlich das Fluorion, möglich ist. Eine solche Erklärung aber wäre gegeben, wenn der folgende Satz zu Recht bestünde:

„In einem gegebenen binären Lösungsmittel können nur solche Atome oder Atomgruppen Anionen bzw. Kationen bilden, welche zu dem kathodischen Bestandteil des Lösungsmittels eine grössere bzw. kleinere Affinität haben als zu seinem anodischen Bestandteil. Alle Elemente oder Atomgruppen, welche zu den beiden binären Bestandteilen des Lösungsmittels gleiche Affinitäten haben, verhalten sich gegen dasselbe neutral, d. h. vermögen in ihm weder Kationen noch Anionen zu bilden.“

Die binären Zerfallteile des Fluorwasserstoffs sind Wasserstoff und Fluor. Als Anionen bildende Atome oder Atomgruppen könnten also nur diejenigen in Frage kommen, welche zum Wasserstoff eine grössere Affinität haben als zum Fluor. Derartige Atome oder Atomgruppen sind jedoch nicht bekannt, sondern wir kennen nur solche, welche zum Fluor grössere oder mindestens gleiche Affinität wie zum Wasser-

[1]) Näheres siehe meine früheren Arbeiten, z. B.: Z. physikal. Ch. (A) **152**, 321. 1931. **159**, 81. 1932. Z. Elektrochem. **37**, 257. 1931.

stoff haben. Bezüglich des Chlors war dies noch vor einigen Jahren zweifelhaft, da damals noch nicht bekannt war, dass Chlor und Fluor überhaupt Verbindungen miteinander eingehen. Auf Grund der Beobachtung, dass Chlor in $[HF]$ keine Ionen bildet, habe ich aber schon damals den Schluss gezogen, dass Chlor zum Fluor ungefähr die gleiche Affinität wie zum Wasserstoff besitzen müsse. Inzwischen ist es O. RUFF nicht nur gelungen, eine Verbindung FCl herzustellen, sondern er konnte auch den Nachweis erbringen, dass Chlor zum Fluor ungefähr die gleiche Affinität wie zum Wasserstoff hat. Alsdann aber sollte sich Chlor gegenüber $[HF]$ neutral verhalten, d. h. in ihm weder Anionen noch Kationen liefern, wie es auch tatsächlich der Fall ist[1].

In analoger Weise habe ich auf Grund der Beobachtung, dass Fluor in $[NH_3]$ keine Ionen bildet, den Schluss gezogen, dass das Fluor zur NH_2-Gruppe eine erhebliche Verwandtschaft besitzen, und dass das Monofluoramin eine durchaus stabile Verbindung sein müsse. Auch hier ist es erst später[2]) gelungen, die Existenz dieser Verbindung sicherzustellen und damit zugleich den von mir eingeschlagenen Gedankengang zu rechtfertigen.

In früheren Arbeiten habe ich gezeigt, dass man zu dem obigen Satz auch auf Grund der folgenden theoretischen Überlegung gelangt. KA sei ein binäres 1·1-wertiges Lösungsmittel, das in der flüssigen Phase gemäss der Gleichung

$$KA = K^{\cdot} + A' \quad (1)$$

in seine Ionen zerfallen ist. Wenn ein einwertiges Element E mit diesem flüssigen Lösungsmittel in Berührung kommt, so kann es in ihm nur Ionen bilden, wenn ein Vorgang gemäss einer der beiden Gleichungen

$$E + K^{\cdot} = E^{\cdot} + K \quad (2a)$$

oder

$$E + A' = E' + A \quad (2b)$$

erfolgt, d. h. wenn bei Kationenbildung der kathodische, bei Anionenbildung aber der anodische Bestandteil des Lösungsmittels in Freiheit gesetzt wird.

In der Gasphase ist das Lösungsmittel gemäss der Gleichung

$$KA = K + A \quad (3)$$

in seine Atome zerfallen, und zwar wird über dem reinen Lösungsmittel

---

[1]) K. FREDENHAGEN, Z. anorg. Ch. **186**, 34. 1930. [2]) O. RUFF und L. STAUB, Z. anorg. Ch. **198**, 32. 1931. K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 374. 1931.

$c(K) = c(A)$ sein. Zwischen dem Element E und der Gasphase des Lösungsmittels werden die folgenden Reaktionen erfolgen:

$$E + K = (EK), \tag{4a}$$

$$E + A = (EA). \tag{4b}$$

Wenn die Verwandtschaft von E zu K und A die gleiche ist, wird $c(K) = c(A)$ bleiben. Sobald aber die Verwandtschaft zu der einen Komponente überwiegt, wird die Konzentration der anderen Komponente anwachsen.

Da es nun aber nicht möglich ist, dass dasselbe Element E aus dem flüssigen Lösungsmittel und seiner koexistierenden Gasphase verschiedene Komponenten in Freiheit setzt, so muss auch die Frage, ob ein Element in einem Lösungsmittel Kationen oder Anionen bildet oder gegen dasselbe neutral ist, von seinen Verwandtschaften zu den beiden Komponenten des Lösungsmittels abhängen.

Die elektrolytischen Lösungskräfte sind hiernach Funktionen der chemischen Affinitäten des ionenbildenden Stoffes zu den binären Zerfallteilen des Lösungsmittels und hängen ausserdem, wie ich dargelegt habe, von dem Zustand des Lösungsmittels ab[1]).

Die elektrolytischen Lösungskräfte sind sonach Kräfte der gleichen Art wie die allgemeinen chemischen Affinitätskräfte, welche zu der Bildung von Molekülen mit Dipolmomenten führen. In gleicher Weise aber, wie man diese chemischen Affinitätskräfte in einen Anteil zerlegen kann, der sich auf elektrostatische Kräfte zurückführen lässt und einen verbleibenden Teil, für den dies nicht möglich ist, so kann man derartige Zerlegungen auch für die elektrolytischen Lösungskräfte durchführen. Von dem elektrostatischen Anteil der Lösungskräfte oder vielmehr von den durch diesen elektrostatischen Anteil erzeugten Ladungen sind die Abweichungen von dem Verdünnungsgesetz bedingt, welche die Elektrolyte in verdünnten Lösungen zeigen. Denn diese Abweichungen hängen, wie die Theorien von SUTHERLAND, MILNER, BJERRUM, sowie DEBYE und HÜCKEL zeigen, nicht von den Lösungskräften, sondern nur von den Ladungen der Ionen ab. Die Grösse der Lösungskräfte wird sich neben diesen Effekten erst in zweiter Linie und besonders auch in grösseren Konzentrationen bemerkbar machen.

[1]) K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 65. 1929. **152**, 359. 1931. **169**, 81. 1932.

Die im vorstehenden begründete Zurückführung der elektrolytischen Lösungskräfte auf chemische Affinitäten steht also, wie ich wiederholt dargelegt habe[1]) in keiner Weise zu den Theorien im Gegensatz, welche die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz auf elektrostatische Kräfte zurückführen. Wenn übrigens eine rein elektrostatische Erklärung der chemischen Affinitäten möglich wäre, so würden die elektrolytischen Lösungskräfte auch von meiner Auffassung elektrostatisch erklärbar sein. Abgesehen aber davon, dass eine solche Zurückführung nach unseren heutigen Kenntnissen kaum möglich sein dürfte, interessiert neben der Frage nach der atomtheoretischen Deutung der elektrolytischen Lösungskräfte doch wohl vor allem die andere, ob wir diese Lösungskräfte in Beziehung setzen können zu irgendwelchen anderen bekannten Eigenschaften der in Wechselwirkung tretenden Elemente, so dass wir hieraus Schlüsse über die Grösse der jeweils auftretenden Lösungskräfte ziehen können. Nach dieser Richtung dürften die von mir eingeschlagenen Gedankengänge einen wesentlichen Fortschritt bedeuten.

5. Molekulare Leitfähigkeiten und Siedepunktserhöhungen der Lösungen von KF, CH_3COOH, KNO_3 und CH_3COOK in $[HF]$ und in $[H_2O]$.

Der vorstehende Teil dieser Arbeit enthält eine Übersicht über die Löslichkeiten und das allgemeine chemische Verhalten von anorganischen und organischen Verbindungen in $[HF]$. Um den Zustand, in dem sich diese Verbindungen in $[HF]$ befinden, näher kennenzulernen, war es notwendig, die mitgeteilten qualitativen Untersuchungen durch quantitative Messungen zu ergänzen. Zu diesem Zweck wurden molekulare Siedepunktserhöhungen und Leitfähigkeiten bestimmt. Die Methoden, nach denen gearbeitet wurde, sind in früheren Arbeiten beschrieben[2]). Im folgenden sind ohne weitere Erläuterungen nur die erhaltenen Resultate wiedergegeben.

In Tabelle 2 und 3 sind die molekularen Leitfähigkeiten der Lösungen von Kaliumfluorid in $[HF]$ und in $[H_2O]$ zusammengestellt und gleichzeitig die aus diesen Leitfähigkeiten als $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ berechneten sogenannten klassischen Dissoziationsgrade angegeben.

---

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **141**, 195. 1929. **152**, 321. 1931. **159**, 81. 1932. Z. Elektrochem. **37**, 251. 1931. [2]) K. Fredenhagen und G. Cadenbach, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 245. 1930 und nachstehende Arbeit.

Tabelle 2. Molekulare Leitfähigkeit und Dissoziationsgrad der Lösungen von Kaliumfluorid in [*HF*].

Mol/Liter	Mol. Leitfähigkeit	Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$
0·00..	260	100
0·013	255	98
0·026	251	97
0·055	241	93
0·115	225	87
0·240	193	78
0·500	172	66

Tabelle 3. Molekulare Leitfähigkeit und Dissoziationsgrad der Lösungen von Kaliumfluorid in [H_2O][1]).

Mol/Liter	Mol. Leitfähigkeit	Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$
0·00..	111	100
0·01	104	94
0·02	102	92
0·05	98	88
0·1	94	85
0·2	89	81
0·5	83	75

Aus diesen Messungen folgt, dass Kaliumfluorid in [*HF*] in derselben Weise dissoziiert ist wie in [H_2O], nämlich gemäss der Gleichung:

$$KF = K^{\cdot} + F'.$$

Aus den Tabellen folgt ferner, dass sich die Leitfähigkeiten in beiden Lösungsmitteln und damit auch die aus ihnen als $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ errechneten Dissoziationsgrade in gleichartiger Weise ändern, und dass man nach diesen Werten bei beiden Lösungsmitteln auf eine erhebliche Abnahme der Dissoziation des *KF* mit zunehmender Konzentration schliessen müsste.

Um den Vergleich anschaulich zu machen, sind die Versuchsergebnisse in Fig. 1 graphisch dargestellt. Die erheblich grössere Leitfähigkeit der Lösungen in [*HF*] ist eine Folge der sehr viel grösseren Wanderungsgeschwindigkeit des Fluorions in diesem Lösungsmittel.

Tabelle 4 enthält die Messungen der molekularen Siedepunktserhöhungen von Kaliumfluorid in [*HF*].

[1]) Nach den Angaben im LANDOLT-BÖRNSTEIN.

Tabelle 4. Molekulare Siedepunktserhöhungen von Kaliumfluorid in [HF].

g Mol / 1000 g [HF]	Mol. Siedepunktserhöhung in Grad	g Mol / 1000 g [HF]	Mol. Siedepunktserhöhung in Grad
0·058	3·95	0·870	3·62
0·162	3·85	0·912	3·63
0·310	3·80	1·167	3·64
0·456	3·69	1·425	3·69
0·610	3·64	1·516	3·73

Die ebullioskopische Konstante des [HF] beträgt im Mittel 1·9°, berechnet man hiermit in der üblichen Weise die Dissoziationsgrade, so folgt hieraus in dem untersuchten Gebiet eine sehr weitgehende und von der Konzentration wesentlich unabhängige Dissoziation des Kaliumfluorids in [HF]. Auf die Wiedergabe einer analogen Messungsreihe in [H_2O] kann verzichtet werden, da es bekannt ist, dass sich Salze vom Typus des Kaliumfluorids in [H_2O] nach osmotischen Messungen auch im Gebiet der konzentrierteren Lösungen als weitgehend dissoziiert verhalten, doch ist in Fig. 2 vergleichsweise eine derartige Messungsreihe eingezeichnet[1]).

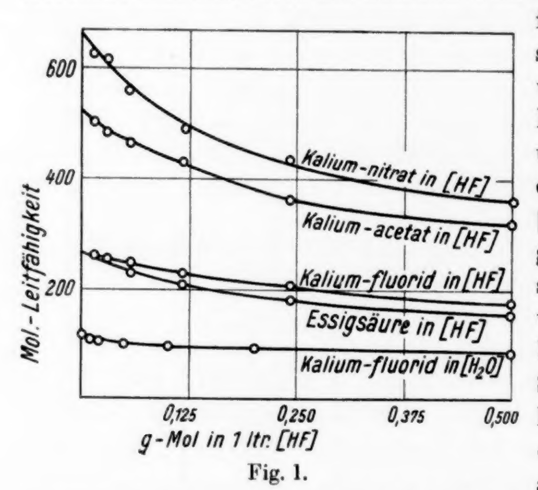


Fig. 1.

In gleicher Weise wie Kaliumfluorid zeigen auch die andern Alkalifluoride sowie Silberfluorid hinsichtlich ihrer Ionenbildung, ihrer molekularen Leitfähigkeiten und Siedepunktserhöhungen in [HF] und in [H_2O] ein völlig analoges Verhalten. Die Metallfluoride sind aber auch die einzigen Verbindungen, welche in diesen beiden Lösungsmitteln

[1]) Die Ähnlichkeit der beiden Lösungsmittel [HF] und [H_2O] in ihrem Verhalten gegenüber Kaliumfluorid erstreckt sich also nicht nur nach der Richtung, dass dieses Salz in beiden Lösungsmitteln in derselben Weise in Ionen zerfallen ist, sondern auch nach der Richtung, dass die Leitfähigkeiten im Gebiet der konzentrierteren Lösungen in beiden erheblich kleinere Dissoziationsgrade ergeben als die Siedepunktserhöhungen. Dies spricht dafür, dass dies unterschiedliche Verhalten in beiden Lösungsmitteln auf Ursachen gleicher Art zurückzuführen sein wird.

in gleicher Weise in Ionen zerfallen sind. Alle andern Verbindungen zeigen hinsichtlich ihrer Ionenbildung und der sich hieraus ergebenden Molekelzahlen in $[HF]$ und in $[H_2O]$ ein völlig verschiedenes Verhalten.

Wenn man in $[H_2O]$ an Stelle des Kaliumfluorids ein anderes Neutralsalz, wie z. B. Kaliumacetat oder Kaliumnitrat, löst, so erhält man Siedepunktserhöhungen von fast völlig gleicher Grösse und Leitfähigkeiten, welche von denen des Kaliumfluorids nur um die Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten des Fluorions gegenüber dem Acetat- bzw. Nitration verschieden sind. Löst man aber diese

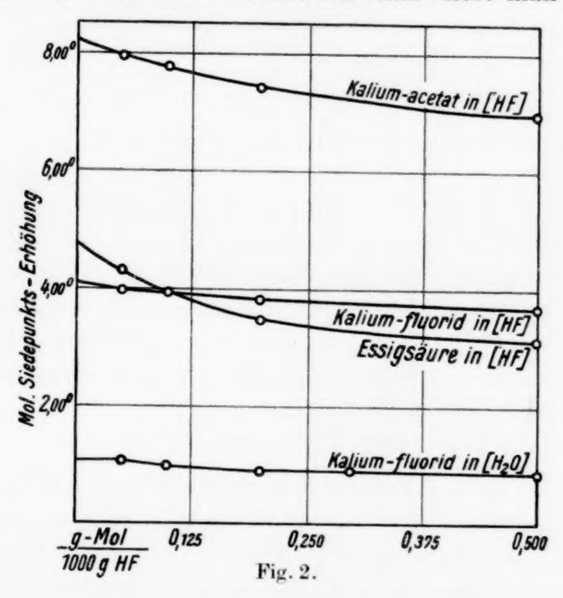


Fig. 2.

Salze in $[HF]$, so erhält man Leitfähigkeiten und Siedepunktserhöhungen, welche angenähert doppelt so gross wie die gleich konzentrierter Lösungen von Kaliumfluorid sind. Man gelangt nämlich zu Werten, welche gleich der Summe der Leitfähigkeiten und Siedepunktserhöhungen sind, welche man erhält, wenn man die Leitfähigkeiten und Siedepunktserhöhungen von Kaliumfluorid und von Essigsäure bzw. Salpetersäure in getrennten Lösungen für sich bestimmt.

Tabelle 5 enthält in Spalte 1 die Normalitäten, in Spalte 2 und 3 die Leitfähigkeiten von Kaliumfluorid und Essigsäure, in Spalte 4 die Summe dieser beiden Leitfähigkeiten und in Spalte 5 die Leitfähigkeiten einer Lösung von Kaliumacetat. In Fig. 1 sind diese Verhältnisse graphisch dargestellt. Man sieht, dass diese letzten Leitfähig-

keiten praktisch gleich der Summe der Leitfähigkeiten sind, welche Kaliumfluorid und Essigsäure in getrennten Lösungen ergeben.

In Fig. 1 sind noch die Leitfähigkeitswerte einer Lösung von Kaliumnitrat in $[HF]$ eingetragen. Auch diese Werte sind mehr als doppelt so gross als die des Kaliumfluorids und gleich der Summe der Leitfähigkeiten gleich konzentrierter Lösungen von Kaliumfluorid und von Salpetersäure.

Tabelle 5. Molekulare Leitfähigkeiten der Lösungen von Kaliumfluorid. Essigsäure und Kaliumacetat in $[HF]$.

n	KF	CH_3COOH	Summe: $KF + CH_3COOH$	CH_3COOK
0·013	255	252	507	495
0·026	251	241	492	480
0·055	241	227	468	460
0·115	225	205	430	428
0·240	203	175	378	360
0·500	172	150	320	315

Tabelle 6 und Fig. 2 zeigen, dass sich bei den Siedepunktserhöhungen dieselben Verhältnisse ergeben. Diese Versuchsergebnisse lassen sich nur in der Weise deuten, dass bei den sogenannten Neutralsalzen die Ionenbildung in $[HF]$ nicht in der analogen Weise wie in $[H_2O]$ sondern nach folgenden Gleichungen erfolgt:

$$KNO_3 + 2\,HF = K^{\cdot} + [HNO_3 \cdot H]^{\cdot} + 2\,F' \quad (2)$$

$$CH_3COOK + 2\,HF = K^{\cdot} + [CH_3COOH \cdot H]^{\cdot}\ 2\,F'. \quad (3)$$

Tabelle 6. Molekulare Siedepunktserhöhungen der Lösungen von Kaliumfluorid, Essigsäure und Kaliumacetat in $[HF]$.

n	$CH_3 \cdot COOH$ in Grad	KF in Grad	$CH_3 \cdot COOH + KF$ in Grad	$CH_3 \cdot COOK$ in Grad
0·05	4·28	3·96	8·24	7·94
0·10	3·87	3·91	7·78	7·76
0·20	3·45	3·80	7·25	7·40
0·50	3·14	3·67	6·81	6·96

Die undissoziierten Säuren und, wie gleich hinzugefügt sei, zahlreiche andere Verbindungen, lagern also bei Auflösen in $[HF]$ Fluorwasserstoff an und bilden unter Abspaltung eines Fluorions neuartige komplexe Kationen.

Wir haben bisher mehr als 100 Messungsreihen von molekularen Leitfähigkeiten und Siedepunktserhöhungen von Verbindungen der verschiedensten Art durchgeführt, welche in nachfolgenden Arbeiten

mitgeteilt werden. Alle diese Messungen bestätigen die Ergebnisse der qualitativen Untersuchungen über das Verhalten der Verbindungen in $[HF]$. Es folgt hieraus, dass nur die Metallfluoride in $[HF]$ eine gleichartige Ionenbildung zeigen wie in $[H_2O]$, dass sich aber alle andern Verbindungen hinsichtlich ihrer Ionenbildung in $[HF]$ in völlig anderer Weise als in $[H_2O]$ verhalten.

Zusammenfassung.

1. Die bisher gemessenen physikalisch-chemischen Daten des Fluorwasserstoffs werden zusammengestellt.

2. Es wird eine Übersicht gegeben über das Lösungsvermögen des Fluorwasserstoffs gegenüber anorganischen Verbindungen und über seine Fähigkeit, mit ihnen leitende Lösungen zu geben. Nach beiden Richtungen übertrifft der Fluorwasserstoff alle andern Lösungsmittel, auch das Wasser.

3. Aus dem vorliegenden umfangreichen Versuchsmaterial folgt, dass hinsichtlich des Lösungs- und Ionenbildungsvermögens zwischen dem Fluorwasserstoff und den andern bekannten Lösungsmitteln keine Parallelität besteht. Die wesentlichsten Unterschiede gegenüber dem Wasser sind die folgenden:

a) Chlor, Brom und Jod vermögen in $[HF]$ keine Ionen zu bilden. Bringt man z. B. Kaliumchlorid in $[HF]$ hinein, so erfolgt die Reaktion:

$$KCl + HF = KF + HCl,$$

wobei der entstehende Chlorwasserstoff entweicht. Durch besondere Versuche wurde gezeigt, dass die Wasserstoffverbindungen des Chlors, Broms und Jods in $[HF]$ nicht nachweisbar löslich sind und auch keine nachweisbare Erhöhung des Leitvermögens bewirken.

b) Es wird gezeigt, dass in $[HF]$ keine Ionenfällungsreaktionen stattfinden, dass in diesem Lösungsmittel also alle die zahlreichen Fällungsreaktionen ausbleiben, welche die Grundlage der fällungsanalytischen Methoden bei wässerigen Lösungen bilden.

c) Nur bei den Metallfluoriden erfolgt die Ionenbildung in $[HF]$ in gleicher Weise wie in $[H_2O]$, nämlich beispielsweise für Kaliumfluorid gemäss der Gleichung:

$$KF = K^{\cdot} + F'.$$

Bei allen andern Verbindungen erfolgt die Ionenbildung in andrer Weise. Für Wasser und Essigsäure z. B. nach den Gleichungen

$$H_2O + HF = [H_3O]^{\cdot} + F',$$

$$CH_3COOH + HF = [CH_3COOH \cdot H]^{\cdot} + F'.$$

Löst man sogenannte Neutralsalze, d. h. Kaliumacetat oder Kaliumnitrat, so erfolgt die Ionenbildung nach den Gleichungen:

$$CH_3COOK + 2\,HF = K^{\cdot} + [CH_3COOH \cdot H]^{\cdot} + 2\,F',$$
$$KNO_3 + 2\,HF = K^{\cdot} + [HNO_3 \cdot H]^{\cdot}\ 2\,F'.$$

Diese Verbindungen bilden in $[HF]$ also nicht nur zwei, sondern vier Ionen.

d) Dass der Zerfall tatsächlich in dieser Weise erfolgt, wird durch Messung der molekularen Leitfähigkeiten und Siedepunktserhöhungen quantitativ nachgewiesen. Es wird gezeigt, dass die molekulare Leitfähigkeit einer Lösung von Kaliumacetat oder Kaliumnitrat gleich der Summe der Leitfähigkeiten ist, welche Lösungen von Kaliumfluorid und Essigsäure bzw. von Kaliumfluorid und Salpetersäure für sich geben. Der gleiche Nachweis wird bezüglich der Siedepunktserhöhungen geführt.

4. Auch für organische Verbindungen ist Fluorwasserstoff ein vorzügliches Lösungsmittel. Alkohole, Äther, Ketone, organische Säuren, Kohlenhydrate und viele andere Verbindungen sind in $[HF]$ sehr leicht löslich und geben, was besonders auffallend ist, gut leitende Lösungen, deren Leitfähigkeiten vielfach die der bestleitenden wässerigen Lösungen um das Mehrfache übertreffen. Die Ionenbildung erfolgt hierbei immer unter Bildung einer Anlagerungsverbindung und unter Abspaltung des Fluorions, wobei zugleich neuartige komplexe Kationen entstehen. Als Beispiele seien angeführt:

$$CH_3OH + HF = [CH_3OH \cdot H]^{\cdot} + F',$$
$$(C_2H_5)_2O + HF = [(C_2H_5)_2O \cdot H]^{\cdot} + F'.$$

5. Alle bisher ausgeführten Untersuchungen zeigen, dass in $[HF]$ kein anderes Anion als ausschliesslich das Fluorion auftritt. Da wir bis heute keine Elemente oder Atomgruppen kennen, welche zum Wasserstoff eine grössere Verwandtschaft als zum Fluor zeigen, ist dies Ergebnis zugleich eine Bestätigung des folgenden Satzes:

„In einem gegebenen binären Lösungsmittel können nur solche Atome oder Atomgruppen Anionen bzw. Kationen bilden, welche zu dem kathodischen Bestandteil des Lösungsmittels eine grössere bzw. kleinere Affinität haben als zu seinem anodischen Bestandteil. Alle Elemente oder Atomgruppen, welche zu den beiden binären Bestandteilen des Lösungsmittels gleiche Affinitäten haben, verhalten sich gegen dasselbe neutral, d. h. vermögen in ihm weder Kationen noch Anionen zu bilden."

Greifswald, Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie.
18. Januar 1933.

Die Bestimmung von molekularen Siedepunktserhöhungen in Fluorwasserstoff.

Von

Karl Fredenhagen und Gustav Cadenbach.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 1. 33.)

Es wird eine Anordnung zur Bestimmung von molekularen Siedepunktserhöhungen in [HF] beschrieben und aus Messungsreihen an Benzoylfluorid, Benzonitril, Trichloressigsäure und Kaliumfluorid die ebullioskopische Konstante zu 1·9° bestimmt.

Vorbemerkung.

Bei dem Lösungsvermögen eines Lösungsmittels und ebenso bei seiner Fähigkeit, mit den gelösten Stoffen leitende Lösungen zu bilden, handelt es sich, wie besonders unsere Untersuchungen über das Verhalten des [HF] zeigen, um ausgesprochen spezifische Eigenschaften. Einen Vergleich zweier Lösungsmittel kann man daher nur bezüglich ihres Verhaltens gegenüber einer gegebenen Verbindung oder gegen eine Gruppe einander ähnlicher Verbindungen durchführen. Wenn man einen Vergleich zweier Lösungsmittel jedoch von dem Gesichtspunkt aus durchführen will, welches die grössere Anzahl von Verbindungen löst und mit ihr leitende Lösungen gibt, so überragt der Fluorwasserstoff hinsichtlich beider Eigenschaften alle andern Lösungsmittel, auch das Wasser. Hierbei ist noch hervorzuheben, dass die gesättigten Lösungen in [HF] in der überwiegenden Mehrzahl erheblich grössere Konzentrationen besitzen als die in [H_2O], und dass die Lösungen in [HF] vielfach Leitfähigkeiten ergeben, welche die der gut leitenden Lösungen in [H_2O] um das Mehrfache übertreffen. Das Studium des Fluorwasserstoffs hinsichtlich seiner lösenden und ionenbildenden Eigenschaften wird daher von grosser Bedeutung sein, um zu einer Theorie der Lösungskräfte im allgemeinen und der elektrolytischen Lösungskräfte im besonderen zu gelangen.

Auf Grund unserer mehr als sechsjährigen Erfahrungen können wir sagen, dass die bisher herrschende Ansicht, dass das Arbeiten mit flüssigem Fluorwasserstoff besonders schwierig und gefährlich sei, übertrieben ist. Wenn man sich die von uns gesammelten und in einer

Reihe früherer Arbeiten niedergelegten Erfahrungen zunutze macht, wird man finden, dass es sich mit flüssigem Fluorwasserstoff mindestens ebenso leicht arbeiten lässt als mit rauchender Salpetersäure und erheblich einfacher als mit flüssigem Schwefeldioxyd oder auch mit flüssigem Ammoniak. Es ist bekannt, dass Fluorwasserstoff sehr schmerzhafte und schwer heilende Ätzungen hervorruft. Wir haben jedoch gefunden, dass die Ätzungen schmerzlos und gutartig verheilen, oder zu gar keinen tiefergehenden Schädigungen führen, wenn die geätzten Stellen in der von uns[1]) angegebenen Weise sofort mit Calcium- oder Magnesiumhydroxyd behandelt werden. Die einzige Schwierigkeit, an die man sich erst gewöhnen muss, liegt darin, dass man nur in Metallgefässen arbeiten kann[2]) und somit nicht sieht, was in den Gefässen vor sich geht, und dass man wegen des Einflusses der Luftfeuchtigkeit eine direkte Verbindung mit der Aussenluft in weit stärkerem Masse ausschliessen muss, als man es sonst bei Laboratoriumsmessungen gewohnt ist. Bei qualitativen Versuchen kann man übrigens in Quarzgefässen arbeiten, da Quarzglas von [HF] nur langsam angegriffen wird und durchsichtig bleibt.

In einer früheren Arbeit[3]) haben wir ein Verfahren beschrieben, mit dem man molekulare Leitfähigkeiten in [HF] bestimmen kann. Wir geben nunmehr ein Verfahren bekannt zur Bestimmung von molekularen Siedepunktserhöhungen in [HF]. Die Verfahren sind so ausgearbeitet, dass ein guter Experimentator an einem Tage ein bis zwei Messungsreihen mit je etwa vier bis sieben verschiedenen Konzentrationen ausführen kann. Die erreichbare Genauigkeit ist etwa dieselbe, mit der man gewöhnliche Laboratoriumsmessungen von Siedepunktserhöhungen und Leitfähigkeiten in [H_2O] auszuführen gewohnt ist.

Versuchsanordnung.

Der Apparat für die Bestimmung der Siedepunktserhöhungen in [HF] ist in Fig. 1 abgebildet. Der Durchmesser des Siedegefässes betrug 30 mm, die Länge des zylindrischen Teils bis zur Umbiegung 110 mm. Das senkrecht stehende Kühlrohr war 400 mm lang mit einem inneren Durchmesser von 11 mm. Die ganze Apparatur war aus

---

[1]) K. Fredenhagen und M. Wellmann, Z. angew. Ch. **45**, 537. 1932. Über die Toxikologie der Fluorverbindungen siehe auch E. Deussen, Dtsch. Z. ger. Med. **2**, 141. 1923. [2]) Auch Gefässe aus dem von den Siemens-Werken hergestellten Sinterkorund sind brauchbar, aber leider ebenfalls undurchsichtig. [3]) K. Fredenhagen und G. Cadenbach, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 245. 1930.

Gold—Platin-Blech von 0·25 mm Dicke hergestellt. Die Übergangsstellen waren verstärkt, das senkrechte Kühlrohr durch ein übergezogenes Silberrohr versteift. Die Konstruktion entstand aus folgenden Erwägungen: Fluorwasserstoff neigt stark zum Siedeverzug; es musste daher eine Art der Heizung gewählt werden, die Überhitzungserscheinungen möglichst ausschloss. Die Heizung muss intensiv, aber auf eine kleine Fläche beschränkt sein, um die Nachteile zu vermeiden, die mit einer zu grossen Wärmezufuhr verknüpft sind.

Die Mittel, welche man bei Siedeapparaten aus Glas zur Verhütung von Siedeverzügen anwendet — ein eingeschmolzener dicker Platinstift oder ein elektrisch erhitzter Platindraht — kamen hier nicht in Frage, weil Fluorwasserstoff nur in Metallgefässen gehandhabt werden kann. Die Wirkung dieser Hilfsmittel wurde schliesslich auf folgende Weise erzielt:

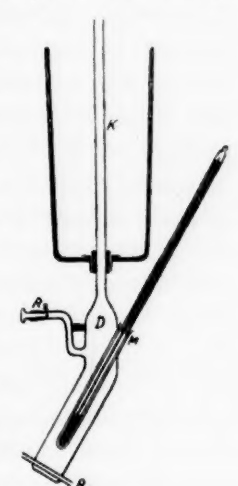


Fig. 1.

Diametral durch den Siederaum des aus Gold—Platin-Legierung hergestellten Apparates geht, beide Wandungen durchsetzend ein Röhrchen R, von 2·5 mm äusserem und 1·5 mm innerem Durchmesser. Durch das Röhrchen wird ein Strom heissen Wassers geleitet, der als Wärmequelle dient und in seiner Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit so geregelt werden kann, dass ein gleichmässiges, lebhaftes Sieden der Fluorwasserstoffüllung erfolgt. Da die Siedetemperatur des Fluorwasserstoffs unter Atmosphärendruck bei 19·54° C also etwa bei Zimmertemperatur liegt, genügt eine Erwärmung des Heizwassers auf 40°, um ein lebhaftes Sieden zu erzielen. Aus dem gleichen Grunde ist es auch nicht nötig, das eigentliche Siedegefäss noch mit einem Wärmeschutzmantel zu umgeben.

Vom Fortgang des Siedens kann man sich jederzeit dadurch überzeugen, dass man z. B. eine leere Thermometerhülse mit dem einen Ende an die Wandung des Siedegefässes, mit dem anderen Ende an das Ohr hält; das Sieden macht sich dann durch ein gleichmässiges Summen bemerkbar.

Die Temperatureinstellung erfolgt schnell und zuverlässig. Störende Einflüsse des das Quecksilbergefäss des Thermometers umgebenden Metallmantels wurden nicht beobachtet.

Die Kondensation des Fluorwasserstoffdampfes erfolgt durch eine Eis-Kochsalzkältemischung in dem senkrecht stehenden Kühlrohr *K*. Durch die trichterartige Verengung des Dampfraumes *D* bis auf den Durchmesser des Kühlrohres wird das Abtropfen des Kondensates mit seinen schädlichen Nebenwirkungen auf die Stetigkeit der Temperaturangabe vermieden. Das Kondensat rieselt gleichmässig an den Wandungen in den Siederaum zurück.

In das obere Ende des Kühlrohres ist ein rechtwinklig gebogenes Gold—Platin-Rohr schliffartig eingepasst. An dieses wird ein Kupferrohr angesetzt, das mit geglühtem Kaliumfluorid beschickt ist und auf dieses folgt ein Trockenrohr mit einer Füllung von geglühtem Calciumchlorid. Es besteht also ungehinderter Druckausgleich mit der Atmosphäre, wobei jedoch das Eindringen von Luftfeuchtigkeit verhindert ist. Unkondensiert aus dem Kühler entweichende Fluorwasserstoffdämpfe werden durch das Kaliumfluorid quantitativ absorbiert. Das Kupferrohr mit seiner Kaliumfluoridfüllung wird vor Beginn und nach Beendigung eines jeden Versuchs gewogen; die Gewichtsdifferenz ergibt die Menge der entwichenen Fluorwasserstoffdämpfe. Bei einer Versuchsdauer von 5 Stunden betrug diese Menge nicht mehr als 0·2 bis 0·3 g; das sind weniger als 0·5% der gesamten Füllung. Bei der Berechnung der Versuchsergebnisse wurde der Verlust berücksichtigt.

Die Zugabe der zu lösenden Substanzen erfolgte durch das Kühlrohr. Feste Substanzen wurden zu Pastillen gepresst und eingeworfen. Flüssigkeiten wurden in Eimerchen aus Gold—Platin-Legierung abgewogen und in diesen durch das Kühlrohr eingeführt. Nach Einführung der Substanzen wird das Schliffende des Gold—Platin-Knies mit dem Kaliumfluoridrohr in das Ende des Siederohres eingesetzt. Über die Fuge wird ein gut gleitendes Stück Gummischlauch geschoben. Dann wird über die Verbindungsstelle eine Art Etui, bestehend aus zwei dicken, durch ein Scharnier miteinander verbundenen Korkplatten zusammengeklappt. Die Innenflächen dieser Korkplatten sind mit Watte und Sammt ausgekleidet und so ausgearbeitet, dass die Verbindungsstelle gut hineinpasst. Diese Umkleidung hat den Zweck, den Wasserdampf der Luft von der Verbindungsstelle fernzuhalten. Da diese sich nur wenige Zentimeter über der Oberfläche der Kältemischung befindet und deshalb sehr kalt wird, würde sich ohne die Umkleidung der Wasserdampf der Luft als Eis oder Flüssigkeit an der Verbindungsstelle kondensieren, und es würde beim Einbringen von Substanzen Feuchtigkeit in die Apparatur eindringen können.

Die Füllung des Siedeapparats mit Fluorwasserstoff erfolgt durch Hineindestillieren aus einer grossen silbernen Vorratsflasche, die an das Rohr R_2 mittels eines Schliffes mit darübergeschobener Gummimuffe angesetzt wird. Die Vorratsflasche wird durch ein kleines Gasflämmchen, das unter einem Rohransatz der Flasche aufgestellt wird, von oben erwärmt. Um die Flasche wird eine Art Rohrschelle aus breitem Kupferband gelegt. An diese ist eine oben offene Kupferhülse angelötet, die zur Aufnahme eines Thermometers dient, welches auf diese Weise in gutem Wärmekontakt mit der silbernen Vorratsflasche steht und deren Temperatur angibt. Durch Einhaltung gleicher Flammengrösse und einer bestimmten Destillationsdauer ist es nach einigem Ausprobieren möglich, in einer Destillation die gewünschte Fluorwasserstoffmenge bis auf 2 g genau zu treffen.

Die Menge des übergangenen Fluorwasserstoffs wird durch Wägung bestimmt. Die Wägung erfolgte auf einer feinen Tarierwaage mit einer Genauigkeit von 0·05 g. Der Siedeapparat wurde im Durchschnitt mit 70 g Fluorwasserstoff beschickt. Nach beendeter Destillation wird das Rohr R_2 durch einen Kernkonus aus Gold—Platin-Legierung geschlossen und zur grösseren Sicherheit noch eine Gummimuffe über die Verschlussstelle geschoben.

Bestimmung der ebullioskopischen Konstante des Fluorwasserstoffs.

Bei den Messungen von Siedepunktserhöhungen in [*HF*] liegt eine Fehlerquelle darin, dass mit dem Eintragen der Substanzen in die Apparatur leicht kleine Feuchtigkeitsmengen eingeführt werden. Sofern man die Substanzen in Pastillen pressen kann, ist diese Fehlerquelle zu vernachlässigen. Bei flüssigen Substanzen, bei denen mit Eimerchen gearbeitet werden muss, tritt jedoch ein merklicher Fehler auf, der durch die Ausführung von Leerversuchen unter sonst gleichen Bedingungen bestimmt und von den gemessenen Siedepunktserhöhungen in Abzug gebracht wurde.

Für die Bestimmung der ebullioskopischen Konstanten kommen in erster Linie Substanzen in Frage, welche sich hinreichend lösen, keine Ionen bilden und sich leicht abwägen und handhaben, d. h. in Pastillen pressen lassen. Solche Substanzen haben wir bisher nicht gefunden. Die von uns untersuchten leichtlöslichen und in [*HF*] nicht leitenden niederen Alkylfluoride sind gasförmig. Von den ebenfalls leicht löslichen und in [*HF*] nicht nachweisbar leitenden Säurefluoriden ist Acetylfluorid wegen seiner grossen Flüchtigkeit für eine quantitative

Handhabung nicht geeignet. Eine Messreihe mit Benzoylfluorid ist in Tabelle 1 mitgeteilt. Das Benzoylfluorid wurde durch Eintragen von Benzoylchlorid in flüssigen Fluorwasserstoff hergestellt, der sich in einem durch eine Eis—Kochsalz-Kältemischung gekühlten Platinkölbchen befand. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung

$$C_6H_5COCl + HF = C_6H_5COF + HCl,$$

wobei der entstehende Chlorwasserstoff quantitativ entweicht. Unter sorgfältiger Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit wurde unter allmählicher Steigerung der Temperatur der überschüssige Fluorwasserstoff abdestilliert. Bei 159° ging ein Destillat über, das in einer Platinvorlage über einer kleinen Menge geglühten Kaliumfluorid kondensiert wurde. Das Kondensat wurde nach einigem Stehen vom Kaliumfluorid dekantiert und nochmals der Destillation unterworfen, wobei ein wasserklares und in Glasgefässen dauernd ohne Trübung haltbares Destillat in einer Ausbeute von 90% der theoretischen Menge erhalten wurde.

Tabelle 1.

Benzoylfluorid.

$\frac{g\ \text{Mol}}{1000\ g\ [HF]}$	Siedepunkts-erhöhung in Grad	Molekulare Erhöhung in Grad
0·049	0·095	1·94
0·092	0·167	1·82
0·204	0·376	1·84
0·384	0·713	1·85
0·567	1·048	1·84
0·743	1·351	1·83

Tabelle 2.

Benzonitril.

$\frac{g\ \text{Mol}}{1000\ g\ [HF]}$	Siedepunkts-erhöhung in Grad	Molekulare Erhöhung in Grad
0·065	0·135	2·08
0·164	0·336	2·05
0·264	0·545	2·06
0·452	0·898	1·98
0·615	1·207	1·97
0·786	1·523	1·93
0·964	1·829	1·90

Tabelle 3.

Trichloressigsäure.

$\frac{g\ \text{Mol}}{1000\ g\ [HF]}$	Siedepunkts-erhöhung in Grad	Molekulare Erhöhung in Grad
0·028	0·055	1·96
0·097	0·197	2·02
0·237	0·451	1·90
0·439	0·821	1·87
0·653	1·151	1·76
0·852	1·496	1·75

In den Tabellen 2 und 3 sind Messreihen mit Benzonitril und mit Trichloressigsäure wiedergegeben. Die Lösungen von Benzonitril lassen keine Leitfähigkeit erkennen. Bei den Lösungen der Trichloressigsäure scheint eine geringe Leitfähigkeit vorhanden zu sein, doch ist dieselbe so gering, dass der Dissoziationsgrad in 0·1 norm. Lösung nur etwa 2% betragen kann.

Die gefundenen Zahlenwerte der Siedepunktserhöhungen in den verschiedenen Messungsreihen zeigen sowohl in bezug auf ihre

absolute Grösse wie auf ihren Gang mit veränderlicher Konzentration geringe Schwankungen, diese liegen aber innerhalb der gleichen Fehlergrenzen, die analogen Bestimmungen in anderen Lösungsmitteln anhaften.

Zur Bestimmung der ebullioskopischen Konstanten kann auch das Verhalten solcher Substanzen dienen, welche praktisch völlig dissoziiert sind. In Tabelle 4 ist eine Messreihe mit Kaliumfluorid wiedergegeben, das sich nach den Leitfähigkeitsmessungen in $[HF]$ als starker Elektrolyt verhält.

Tabelle 4.

Kaliumfluorid in Fluorwasserstoff.

g Mol / 1000 g $[HF]$	Siedepunkts-erhöhung in Grad	Molekulare Erhöhung in Grad
0·058	0·229	3·95
0·162	0·624	3·85
0·310	1·178	3·80
0·456	1·682	3·69
0·610	2·219	3·64
0·870	3·147	3·62
0·912	3·308	3·63
1·167	4·249	3·64
1·425	5·252	3·69
1·516	5·662	3·73

Wenn wir die vier Messungsreihen miteinander vergleichen, so wird man für die ebullioskopische Konstante des $[HF]$ einen Mittelwert von $1·90 \pm 0·05°$ C annehmen können. Dieser Wert wird einerseits durch viele weitere Messungsreihen bestätigt, welche in nachfolgenden Arbeiten veröffentlicht werden, andrerseits aber auch durch den Zusammenhang zwischen der Siedepunktserhöhung, der relativen Dampfdruckerniedrigung und der Verdampfungswärme gemäss der Clausius-Clapeyronschen Formel. Da hierüber schon berichtet wurde[1]), seien hier nur die notwendigen Daten zusammengestellt:

Siedepunkt des $[HF] = 19·54°$ C.

Dichte des gesättigten Dampfes beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck gleich 69 entsprechend $[HF]_{3·45}$.

Molekulare Dampfdruckerniedrigung des $[HF]$ gleich 52 mm.

Relative Dampfdruckerniedrigung gleich $\frac{52}{760} = \frac{1}{14·5}$.

[1]) Z. anorg. Ch. **210**, 210. 1933.

Molekulare Verdampfungswärme zum gesättigten Dampf von der Zusammensetzung $[HF]_{3\cdot45}$ gleich 6150 cal.

Aus diesen Daten folgt:

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{p} \cdot \frac{RT^2}{\lambda} = \frac{1}{14\cdot5} \cdot \frac{1\cdot986 \cdot 292\cdot54^2}{6150} = 1\cdot9^0.$$

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur beschrieben zur Bestimmung von molekularen Siedepunktserhöhungen in $[HF]$.

2. Mit dieser Apparatur wurden Messungsreihen mit Benzoylfluorid, Benzonitril, Trichloressigsäure und Kaliumfluorid ausgeführt und die ebullioskopische Konstante des $[HF]$ im Mittel zu 1·90° bestimmt.

Greifswald, Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie.
18. Januar 1933.

Die Adsorption von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd im Gebiet kleiner Gleichgewichtsdrucke.

Von

A. Magnus und H. Giebenhain.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 1. 33.)

Die Adsorption von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd wurde an verschiedenen Holzkohlesorten bis herab zu sehr kleinen Gleichgewichtsdrucken untersucht. Die Existenz aktiver Zentren mit stark erhöhtem Adsorptionspotential konnte aus der Isothermenform gefolgert werden. Die aktiven Zentren liessen sich durch Sauerstoff teilweise vergiften.

Im Anschluss an die gemeinsam mit H. Velde[1]) ausgeführten calorimetrischen Messungen der Adsorptionswärme von Schwefeldioxyd an Holzkohle, bei denen das von Polanyi und Welke[2]) gefolgerte Minimum nicht beobachtet worden war, wurde versucht, durch Aufnahme neuer Isothermen von Schwefeldioxyd an Holzkohlen verschiedener Herkunft festzustellen, ob die Isothermenform, wie sie von Polanyi und Welke beschrieben worden ist, als charakteristisch für diese Adsorption gelten darf. Die Entscheidung dieser Frage ist nämlich deswegen theoretisch von Wichtigkeit, weil sie mit dem Problem verknüpft ist, ob die Ausbildung der adsorbierten Phase von einer gewissen Konzentration an (etwa 0·1% der Höchstmenge) in Form einer Kondensation zu Flüssigkeitsinseln wachsender Grösse, also durch „Pfützenbildung" vor sich geht, oder ob wir es bis zur völligen Besetzung der Oberfläche mit einer unimolekularen Schicht eines zweidimensionalen Gases zu tun haben, dessen Kondensation zu einer Flüssigkeit wegen der wechselseitigen Abstossung der wahrscheinlich parallel gerichteten Dipole unmöglich ist.

Die benutzten Kohlen, die im folgenden einzeln aufgeführt werden, waren aus Buchenholz, Kokosnussschalen oder Rohrzucker, teils im Laboratorium hergestellt, teils fertig bezogen. Alle Kohlen wurden aber vor ihrer Verwendung einer sehr sorgfältigen Reinigung mit Salzsäure und Flusssäure unterzogen. Auf die Verwendung technischer ungereinigter Kohlen, wie es die von Polanyi und Welke benutzte

---

1) A. Magnus, H. Giebenhain und H. Velde, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 285. 1930. 2) M. Polanyi und K. Welke, Z. physikal. Ch. **132**, 371. 1928.

Aussiger Kohle war, wurde deshalb verzichtet, weil solche Kohlen nach unseren früheren Erfahrungen[1]), zumal im Gebiet niedriger Drucke, abnorm steile Adsorptionsisothermen und selbst für Gase, wie Kohlendioxyd, viel höhere Adsorptionswärmen ergeben als gereinigte Kohlen.

Übersicht über die benutzten Kohleproben.

Die einzelnen Proben wurden alle nach der von uns schon öfter beschriebenen Methode[1]) soweit als möglich gereinigt. Da die Reinigung bei den benutzten, in verschiedener Korngrösse vorliegenden Kohleproben mit zunehmender Korngrösse infolge der langsameren Diffusion der Verunreinigungen aus dem Innern der Kohle sehr zeitraubend war, wurde die Reinigung bei einem einigermassen erträglichen Reinheitsgrad im allgemeinen abgebrochen. Der Glührückstand der Kohlen schwankt deshalb zwischen 0·015 und 0·310% (auf gut getrocknete Substanz bezogen). Die Asche bestand in allen Fällen hauptsächlich aus Eisenoxyd. Die Höhe der ersten Entgasungstemperatur nach der Reinigung schwankt zwischen 390° und 1000° C.

1. Aus Buchenholz durch Verkohlen im Wasserstrahlvakuum dicht unter Rotglut hergestellte Kohle mit einem Anfangsaschengehalt von 3·4% und einem endgültigen Aschengehalt von 0·31%. Vor den Messungen wurde die Kohle im Wasserstrahlvakuum 4 Stunden auf 800° bis 850° C erhitzt.

2a. Fertig bezogene amerikanische gasaktivierte Kokosnusskohle mit einem Glührückstand von 0·015% wurde vor den Versuchen 4 Stunden auf 1000° C, dann 27 Stunden auf 800° und 19 Stunden auf 600° C erhitzt. Die Entgasungsdrucke bei vorstehenden Temperaturen waren bei dauerndem Pumpen am Ende der einzelnen Erhitzungsabschnitte: 0·06, 0·001 mm *Hg* und Klebevakuum.

2b. Die gleiche gereinigte Kohle wie Nr. 2a. Sie wurde nach der Reinigung 2 Stunden auf 390° und 3 Stunden auf 360° C erhitzt. Bei dauerndem Pumpen betrug der Entgasungsdruck gegen Ende der Entgasung 0·003 mm *Hg*.

2c. Die Kohle Nr. 2b wurde jetzt genau wie die Kohle Nr. 2a unter dauerndem Pumpen 3 Stunden auf 1000°, 27 Stunden auf 800° und 19 Stunden auf 600° C erhitzt. Zugeordnete Entgasungsdrucke: 0·06, 0·001 mm *Hg* und Klebevakuum.

---

[1]) A. Magnus und W. Kälberer, Z. anorg. Ch. **164**, **345**. **1927**. A. Magnus und H. Kratz, Z. anorg. Ch. **184**, **241**. **1929**.

3. Aus Buchenholz durch Verkohlen im Wasserstrahlvakuum bei 500° C hergestellte Kohle mit einem Glührückstand von 0·1% und einem Entgasungsdruck von 0·002 mm *Hg* bei 360° C bei dauerndem Pumpen.

4. Aus Plattenzucker durch Verkohlen in offener Schale und anschliessendes Erhitzen im Wasserstrahlvakuum bei dunkler Rotglut hergestellte Zuckerkohle mit einem Glührückstand von 0·018% und einem Entgasungsdruck von 0·001 mm *Hg* bei 360° C bei dauerndem Pumpen.

Alle im vorstehenden beschriebenen Kohlen wurden nach jedem Versuch bei etwa 380° bis 400° C unter Anwendung von mit flüssiger Luft gekühlter Aktivkohle bis zu einem auch mit dem grossen MacLeodschen Manometer nicht mehr messbaren Entgasungsdruck entgast, d. h. bis zu einem kleineren Druck als $4 \cdot 10^{-6}$ mm *Hg*.

Das Kohlendioxyd wurde durch thermische Zersetzung von Magnesit gewonnen und durch dreimalige fraktionierte Destillation von −60° C auf −180° C von etwa noch vorhandenen Verunreinigungen befreit, wobei jedesmal nur die mittlere Fraktion zur weiteren Verarbeitung benutzt wurde.

Das Schwefeldioxyd wurde aus Natriumsulfit p. a. und konzentrierter Schwefelsäure p. a. von Merck in der Kälte entwickelt, und nach dem Trocknen mit konzentrierter Schwefelsäure, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd in der schon oben angegebenen Weise von −60° C auf −180° C fraktioniert. Das so vorbereitete Schwefeldioxyd wurde in Ampullen kondensiert, die im Innern der evakuierten Vorratsapparatur mittels einer auf die angeritzte Glasspitze aufgesetzten Eisenkappe je nach Bedarf mit einem Elektromagneten geöffnet wurden.

Die Messapparatur.

Der Apparat bestand aus zwei MacLeodschen Manometern von 646·7 bzw. 32·6 cm³ Inhalt mit einem Messkapillarendurchmesser von 3·0 bzw. 6·0 mm. Die zwei Manometer waren durch ein Röhrensystem aus Glasröhren von 12 mm lichter Weite mit einem Pufferballon, dem Pumpenaggregat bzw. einem mit flüssiger Luft kühlbaren Kohlegefäss, dem Gasvorratsballon und dem Quarzadsorptionsgefäss verbunden. Das Volumen der eigentlichen Messapparatur betrug 2158 cm³. Nur an unwichtigen Teilen der Apparatur wurde mit gefetteten Hähnen gearbeitet, während der Gasvorrat und die Messanordnung mit Quecksilberventilen abgeschlossen wurden, um die Störungen des Hahnfettes

zu vermeiden. Das grosse MacLeodsche Manometer, das gerade für die wichtigsten Messungen im Gebiet sehr kleiner Gleichgewichtsdrucke benötigt wurde, besass eine auf versilbertes Spiegelglas eingeätzte Präzisionsmillimeterskala von 50 cm Länge und 8 mm Glasdicke. Zur parallaxenfreien Ablesung diente ein vor dem Manometer verschiebbarer, horizontal ausgespannter, sehr dünner Kupferdraht, der bei der Ablesung mit seinem Spiegelbild und der oberen Quecksilberkuppe zur Deckung gebracht wurde. Bei einer Einstellung auf die oberste in das Manometermessrohr eingeätzte Marke, die sich 12 mm unterhalb des Rohrendes befand, entsprach 1 mm Höhenunterschied einem Druck von $4 \cdot 4 \cdot 10^{-5}$ mm *Hg*. Zum Schutz gegen Messfehler infolge Erwärmung des Manometers durch die Wärmestrahlung des Beobachters erwies sich die Errichtung einer grossen Glasscheibe vor dem Manometer als notwendig.

Die Versuchstemperaturen wurden durch Thermostaten mit Toluol- bzw. Bimetallregulatoren auf $\pm 0{\cdot}1^\circ$ bei den Temperaturen bis zu 50° C, und auf $\pm 0{\cdot}5$% der Celsiustemperatur oberhalb 50° C konstant gehalten.

Die Messungsergebnisse.

In den Tabellen steht in der ersten Längsspalte die Versuchsnummer, in der zweiten die adsorbierte Menge (A) des Gases in 10^{-6} Molen pro Gramm Kohle, in der dritten der Gleichgewichtsdruck (p) in Millimeter *Hg*, und in der letzten die $\frac{A}{p}$-Werte. In den Fig. 1, 3, 4, 5, 6 und 7 sind auf der Abszisse die Gleichgewichtsdrucke in Millimeter *Hg*, auf der Ordinate die pro Gramm Kohle adsorbierten Gasmengen in Mikromolen aufgetragen. In Fig. 2 sind auf der Abszisse die adsorbierten Gasmengen wie oben, und auf der Ordinate die molaren differentialen Adsorptionswärmen aufgetragen.

Die Messungen mit Schwefeldioxyd.

Zu den Messungen mit Schwefeldioxyd, deren Ergebnisse in der Tabelle 1 (1. bis 5.) und in den Fig. 1 bis 5 wiedergegeben sind, wurden die Kohlen Nr. 1 und Nr. 2c verwandt, und zwar wurden an Kohle Nr. 1 Isothermen zwischen 0° und 300° C und an Kohle Nr. 2c solche zwischen 0° und 200° C aufgenommen. Die Isothermen gleicher Versuchstemperaturen dieser Isothermenscharen sind ihrem Charakter nach vollkommen identisch. Sie unterscheiden sich nur dadurch, dass Kohle Nr. 2c ein etwas grösseres Adsorptionsvermögen aufweist als

Tabelle 1.

Nr.	A	p	$\frac{A}{p}$
1. Schwefeldioxyd an Kohle Nr. 2c bei 0° C.			
7	2·20	0·00020	11001
9	11·32	0·00092	12287
4	22·29	0·00253	8797
8	53·92	0·00826	6520
1	73·26	0·01294	5660
2	188·27	0·05237	3594
5	265·22	0·09067	2925
3	339·44	0·13536	2511
6	526·32	0·28166	1868
2. Schwefeldioxyd an Kohle Nr. 2c bei 25° C.			
7	2·19	0·00118	1854
9	11·28	0·00792	1424
4	22·20	0·01754	1265
8	53·65	0·05077	1056
1	72·87	0·07590	960
2	186·46	0·26875	693
5	263·03	0·44429	592
3	336·37	0·63921	526
6	520·14	1·2849	404
3. Schwefeldioxyd an Kohle Nr. 2c 50° C.			
7	2·15	0·0054	398·0
9	11·12	0·0342	324·3
4	21·85	0·0740	295·1
8	52·69	0·2070	254·5
1	71·48	0·3037	235·3
2	182·42	1·0144	179·8
5	255·81	1·6194	157·9
3	326·35	2·2869	142·7
6	501·43	4·3121	116·2
4. Schwefeldioxyd an Kohle Nr. 2c bei 100° C.			
15	0·316	0·00605	52·2
11	0·569	0·01409	40·4
10	0·643	0·01686	38·1
18	0·759	0·01764	43·0
27	0·923	0·02030	45·4
16	1·081	0·03151	34·3
12	1·485	0·04162	35·6
17	2·006	0·05537	36·2
14	2·290	0·06456	35·4
24	6·104	0·17694	34·5
13	6·613	0·23163	28·5
19	7·227	0·21275	33·9
23	9·962	0·28784	34·6
21	13·799	0·38667	35·6
25	13·990	0·41535	33·6
22	21·003	0·69335	30·2
26	25·228	0·82677	30·5
20	28·797	0·9754	29·5
5. Schwefeldioxyd an Kohle Nr. 2c bei 200° C.			
15	0·104	0·0401	2·60
11	0·177	0·0779	2·27
10	0·196	0·0896	2·19
18	0·235	0·1020	2·31
27	0·300	0·1214	2·47
16	0·309	0·1564	1·98
12	0·456	0·2076	2·19
17	0·604	0·2828	2·13
14	0·763	0·3153	2·42
24	1·614	0·9037	1·78
13	1·913	0·9900	1·93
19	1·989	1·0579	1·88
23	2·946	1·4181	2·07
21	4·113	1·9523	2·10
25	4·408	1·9627	2·24
22	6·072	3·1154	1·94
26	7·044	3·7579	1·87
20	8·202	4·2984	1·90

Kohle Nr. 1. Aus diesem Grunde sind in Fig. 1 auch nur die Isothermen für 0°, 25° und 50° C der Kohle Nr. 1 wiedergegeben. Die drei Isothermen zeigen einen völlig normalen Verlauf, im Gegensatz zu der von Polanyi und Welke (loc. cit.) bei 0° C (gestrichelte Kurve in Fig. 1) aufgenommenen Isotherme, die zwei Wendepunkte aufweist.

Den gleichen normalen Verlauf nehmen die aus diesen Isothermen nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung berechneten differen-

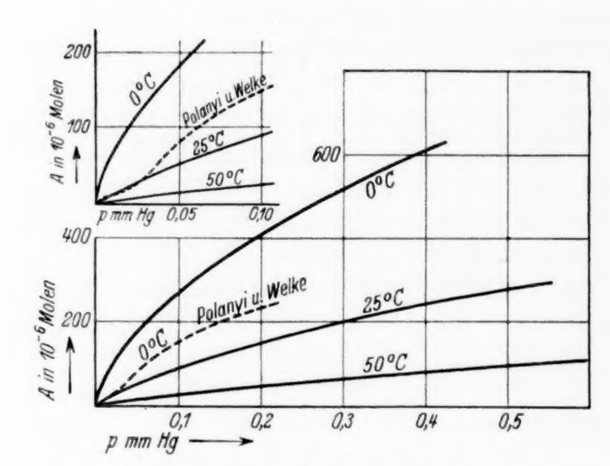


Fig. 1. SO_2 an Kohle Nr. 2c.

tialen Adsorptionswärmen für 12·5° und 25° C, die in Fig. 2 wiedergegeben sind. Auch hier ist das von POLANYI und WELKE (loc. cit.) dafür angegebene Minimum nicht einmal andeutungsweise vorhanden.

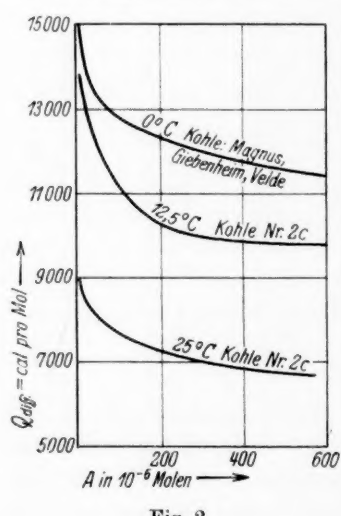


Fig. 2.

Die oberste Kurve der Fig. 2 stellt die von uns gemeinsam mit H. VELDE (loc. cit.) aus den gemessenen integralen Werten berechnete Isotherme der differentialen molaren Adsorptionswärme dar. Aus dem Vergleich der drei Kurven folgt zwangsläufig die Bestätigung unseres Schlusses, wonach bei kleineren Gleichgewichtsdrucken unsere gemessenen integralen Adsorptionswärmen etwas zu tief sein müssen.

In Fig. 3 bzw. 4 sind die beiden 100°-Isothermen für Schwefeldioxyd an Kohle Nr. 2c bzw. Kohle Nr. 1 (gestrichelte Kurven) im gleichen Massstab eingezeichnet, wie die entsprechenden Isothermen für Kohlendioxyd bei 0° C. In beiden Fällen sind die Schwefeldioxydisothermen stärker gekrümmt als die Kohlendioxydisothermen, obwohl die Belegungsdichten fast gleich gross sind.

In Fig. 5 sind die Schwefeldioxydisothermen für 200° und 300° C an Kohle Nr. 1, und die 200°-Isotherme an Kohle Nr. 2c (gestrichelte Kurve) wiedergegeben. Diese Isothermen zeigen bei 200° C bis etwa 2 mm *Hg* Gleichgewichtsdruck und bei 300° C bis etwa 6 mm *Hg* Gleichgewichtsdruck andeutungsweise die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes, d. h. Proportionalität zwischen adsorbierter Gasmenge und Gleichgewichtsdruck.

Aus den in den Fig. 1 bis 5 wiedergegebenen Ergebnissen

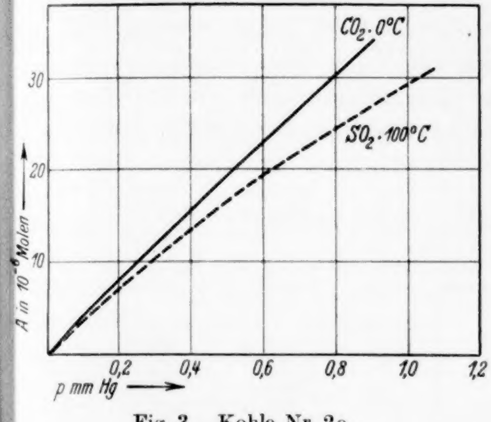


Fig. 3. Kohle Nr. 2c.

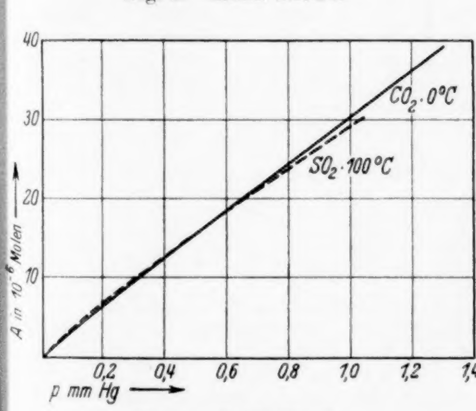


Fig. 4. Kohle Nr. 1.

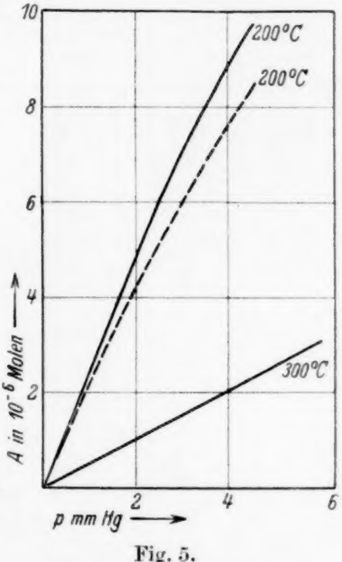


Fig. 5.
—— Kohle Nr. 1. --- Kohle Nr. 2c.

folgt unserer Meinung nach der Schluss, dass die von Polanyi und Welke (loc. cit.) gefundene Isothermenform nicht als allgemein gültig und sicher nicht als charakteristisch bezeichnet werden darf, sondern dass sie günstigstenfalls einen Spezialfall für die von ihnen benutzte technische AussigerKohle darstellt.

Wir möchten dabei besonders darauf hinweisen, dass wir nach jeder Messungsserie, bei der mit ein und derselben Gasmenge bei

wechselnden Versuchstemperaturen Punkte für die verschiedenen Isothermen bestimmt wurden, die Kohle frisch entgasten. Durch diese Massnahme ist von vornherein die Möglichkeit ausgeschaltet, dass etwaige Fehler beim Ablesen der Drucke sich in der ganzen Kurve bemerkbar machen, wie es bei einer durch wiederholtes Zulassen einer kleineren Gasmenge erhaltenen Messungsserie leicht geschehen kann.

Weiterhin legten wir grossen Wert auf die willkürliche Reihenfolge der Isothermenpunkte, da dadurch eine sonst unkontrollierbare etwaige Änderung der Oberflächenbeschaffenheit der Kohle und damit auch der des Adsorptionsvermögens sofort erkannt werden kann.

Die Messungen mit Kohlendioxyd[1]).

Tabelle 2. Kohlendioxyd an Kohle Nr. 2a bei 0° C.

Nr.	A	p	$\frac{A}{p}$	Nr.	A	p	$\frac{A}{p}$
14	0·040	0·00004	910·7	10	3·962	0·08117	48·8
15	0·232	0·00156	148·4	7	7·296	0·16150	45·1
5	0·378	0·00417	90·8	12	8·218	0·17818	46·1
6	0·479	0·00581	82·5	1	8·697	0·19770	43·9
4	0·979	0·01610	60·8	11	13·469	0·30050	44·8
3	1·447	0·02672	54·1	9	17·858	0·40620	43·9
13	2·490	0·04705	52·9	8	25·112	0·58330	43·0

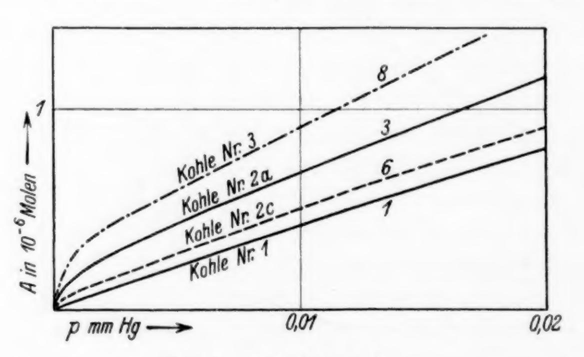


Fig. 6. CO_2 bei 0° C.

1) Messungen mit Kohlendioxyd an Kohle im gleichen Druckintervall sind bis jetzt nur von H. Rowe ausgeführt worden. Leider hat er mit einer sehr stark dampf- und nachträglich luftaktivierten Kokosnusskohle gearbeitet, so dass in dem untersuchten doch verhältnismässig kleinen Druckintervall seine Ergebnisse nicht zum Vergleich herangezogen werden können, da bei ihm die Adsorption an die aktiven Zentren vorherrscht und der Anteil der physikalischen Adsorption äusserst gering ist (H. Rowe, Phil. Mag. 7, 1, 109. 1926).

Tabelle 3. Kohlendioxyd an Kohle Nr. 2a bei 0° C.

Nr.	A	p	$\frac{A}{p}$
1. Sauerstoffvergiftung: 1·5 Stunden bei 380° C.			
3	0·200	0·00166	120·5
2	1·466	0·02610	56·1
1	14·077	0·31581	44·5
2. Sauerstoffvergiftung: 1 Stunde bei 700° C.			
3	0·087	0·00049	177·0
2	0·041	0·00265	90·8
1	10·343	0·22770	45·4
3. Sauerstoffvergiftung: 4 Stunden bei 600° C.			
4	0·090	0·00053	170·0
3	0·202	0·00210	96·1
2	0·681	0·01101	61·8
1	10·863	0·24624	43·3

Nr.	A	p	$\frac{A}{p}$
4. Sauerstoffvergiftung: 2 Stunden bei 400° C.			
2	0·144	0·00102	141·5
3	0·294	0·00358	82·1
1	0·691	0·01158	59·7
Jetzt wurde die Kohle 2 Stunden lang in einem offenen Tiegel auf 1200—1400° C erhitzt.			
4	0·175	0·00098	178·6
3	0·349	0·00310	112·7
2	0·902	0·01592	56·7
1	1·928	0·05053	38·1
5. Sauerstoffvergiftung: 3 Stunden bei 400° C.			
3	0·171	0·00132	129·8
2	0·271	0·00264	102·9
4	0·685	0·01152	59·5
1	1·276	0·02882	44·2
5	1·643	0·04152	39·5

Tabelle 4. Kohlendioxyd an Kohle Nr. 2b bei 0° C.

Nr.	A	p	$\frac{A}{p}$
4	0·395	0·00735	53·78
3	0·989	0·01919	51·54
2	3·661	0·07703	47·53
1	10·017	0·21847	45·85

Tabelle 5. Kohlendioxyd an Kohle Nr. 4 bei 0° C.

Nr.	A	p	$\frac{A}{p}$	Nr.	A	p	$\frac{A}{p}$
6	0·293	0·00505	58·15	7	1·713	0·03527	48·58
5	0·549	0·01060	51·81	3	2·345	0·05079	46·18
9	1·110	0·02304	48·17	8	2·921	0·06260	46·67
4	1·184	0·02675	46·80	2	12·322	0·30526	40·37
10	1·516	0·03267	47·94	1	111·93	3·1370	35·68

Die Ergebnisse der Messungen mit Kohlendioxyd sind in den Tabellen 2, 3, 4 und 5 und in den Fig. 3, 4, 6 und 7 wiedergegeben. Die Isothermen 8, 3 und 6 der Fig. 6, die an Kohlen mit einem Glührückstand von 0·015 bis 0·11% beobachtet wurden, zeigen vom Nullpunkt an bis etwa 0·005 mm *Hg* Gleichgewichtsdruck eine starke

Krümmung zur p-Achse[1]); von 0·01 mm an verlaufen diese Isothermen im ganzen untersuchten Druckintervall vollkommen geradlinig. Isotherme 1 der Fig. 6, die an einer Kohle mit 0·31 % Glührückstand beobachtet wurde, zeigt vom Nullpunkt an eine durchgehende gleichmässige Krümmung zur p-Achse.

Eine Erklärung für den hier beobachteten Charakter der Isothermen 8, 3 und 6 ist unserer Ansicht nach möglich, wenn man diese Isothermenform als Resultierende zweier Adsorptionsarten auffasst[2]; und zwar erstens der Adsorption an die aktiven Zentren, die am Anfang steil aus dem Nullpunkt ansteigt, um in unserem Falle schon bei etwa 0·005 mm *Hg* ihren Sättigungswert zu erreichen, d. h. um druckunabhängig zu werden; und zweitens der physikalischen Adsorption, die am Anfang das Henrysche Gesetz erfüllt und bei steigenden Gleichgewichtsdrucken sich mehr und mehr zur p-Achse hin krümmt[2]).

Die Kohle, die der Isotherme 1 der Fig. 6 zugrunde liegt, hat den höchsten Glührückstand von 0·31 %. Diese Verunreinigung genügt anscheinend schon vollkommen, um die aktiven Zentren quantitativ zu besetzen, so dass die bei den Isothermen 8, 3 und 6 der Fig. 6 durch die Adsorption an die aktiven Zentren bedingte starke Anfangskrümmung hier nicht in Erscheinung zu treten vermag[3]). Im ganzen scheinen hiernach die Verhältnisse ziemlich kompliziert zu liegen. Man kann vielleicht folgendes schliessen: Sind die Verunreinigungen sehr gross, wie es bei einer völlig ungereinigten Kohle der Fall ist, so wirken diese Beimengungen selber als zahlreiche aktive Zentren und rufen die von Magnus und Kratz (loc. cit.) beschriebene stark gekrümmte Isothermenform hervor, die durch Entfernung der Verunreinigungen allmählich gestreckt wird. Man erhält so schliesslich im Gebiet kleiner Drucke das Henrysche Gesetz, wenn entweder die Verunreinigungen nur soweit entfernt werden, dass die aktiven Stellen der Kohle gerade noch vergiftet sind, wie es bei unserer Kohle Nr. 1 der Fall zu sein scheint, oder wenn nach weitgehenderer Entfernung der Verunreinigungen die Entgasung nicht weit genug getrieben wird, um die an die aktiven Stellen der Kohle gebundenen Gasmoleküle zu entfernen. Es

---

1) Vgl. W. Frankenburger und A. Hodler, Trans. Farad. Soc. **1932**, 229. W. Kälberer und H. Mark, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 151. 1928. W. Kälberer und C. Schuster, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 270. 1929. 2) Vgl. A. Magnus und R. Klar, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 241. 1932. W. Kälberer und H. Mark, loc. cit. W. Kälberer und C. Schuster, loc. cit. 3) Vgl. A. G. Allmand und R. Chaplin, Pr. Roy. Soc. **132**, 460. 1931.

ist möglich, dass letzteres bei den Versuchen von MAGNUS und KRATZ (loc. cit.), die geradlinige Einmündung am Nullpunkt zeigten, der Fall war. Denn zu einer Freilegung der aktiven Kohlezentren gehört offenbar eine vorzügliche Pumpeinrichtung, die durch kurze und weite Röhren voll ausgenutzt wird[1]). Am besten entgast man unter Verwendung von Aktivkohle und flüssiger Luft, wie wir es bei unserer Präzisionsapparatur ausgeführt haben, während MAGNUS und KRATZ (loc. cit.), die auf die Erfassung der äussersten Feinheiten im Gebiet allerkleinster Gleichgewichtsdrucke bei ihrer Problemstellung keinen Wert gelegt hatten, und entsprechend der geringen Empfindlichkeit ihres MACLEODschen Manometers auch gar nicht legen konnten, bei ihrer Apparatur eine verhältnismässig lange und nicht sehr weite Röhrenleitung bis zur Quecksilberpumpe verwandten und im übrigen auf flüssige Luft, die nicht in ausreichenden Mengen zur Verfügung stand, beim Entgasen verzichten mussten.

Zur Fig. 6 ist noch zu bemerken, dass es bei unseren Betrachtungen nur auf die Kurvenform in der Nähe des Nullpunktes und den anschliessenden geradlinigen Verlauf ankommt, dass dagegen die Reihenfolge der Isothermen und der Betrag der Adsorption an den aktiven Zentren keinerlei Schlüsse erlaubt, weil es sich um verschieden präparierte Kohlen handelt, bei denen erfahrungsgemäss das Adsorptionsvermögen stark wechseln kann.

Den experimentellen Nachweis für das Vorhandensein aktiver Zentren glauben wir durch die in Tabelle 2 und 3 wiedergegebenen und in Fig. 7 graphisch dargestellten Versuche erbracht zu haben.

Von der Überlegung ausgehend, dass ein metallischer Katalysator durch gewisse Kontaktgifte vergiftet werden kann, musste es möglich sein, die Wirksamkeit der aktiven Stellen der Kohle in irgendeiner Weise zu beseitigen oder wenigstens zu schwächen. Es wurde versucht, unter der Annahme, dass die aktiven Stellen durch chemische Reagenzien besonders leicht angreifbar sein müssen, sie mit Sauerstoff abzubrennen oder zu besetzen. Dabei musste zunächst die Temperatur der Kohle während der Behandlung mit Sauerstoff, und die Quantität des Sauerstoffs so klein gewählt werden, dass eine Aktivierung der Kohle, die ja zwangsläufig mit Temperaturen über 600° C und einem Abbrand von 10 bis 25% verbunden ist, unwahrscheinlich erschien. Aus diesen Gründen liessen wir von der entgasten, mit

[1]) Vgl. J. W. MACBAIN, J. Am. chem. Soc. **52**, 2668. 1930.

flüssiger Luft gekühlten Kohle nur soviel reinen trockenen Sauerstoff adsorbieren, dass bei dem anschliessenden Ausheizen der Kohle im ungünstigsten Falle ein Abbrand von 0·1% auftreten konnte. Dieses Behandeln der Kohle mit Sauerstoff wurde fünfmal bei zwischen 380° und 700° C wechselnder Ausheiztemperatur durchgeführt, und dazwischen jeweils einige Isothermenpunkte aufgenommen. Dabei zeigte sich, dass infolge der geringen angewandten Sauerstoffmenge auch bei 700° C keine wahrnehmbare Aktivierung eintrat.

In Fig. 7 stellt die ausgezogene Kurve die Isotherme 3 der Fig. 6 in etwas vergrössertem Massstabe dar. Alle nach einer der vier ersten Sauerstoffvergiftungen aufgenommenen Isothermenpunkte liegen

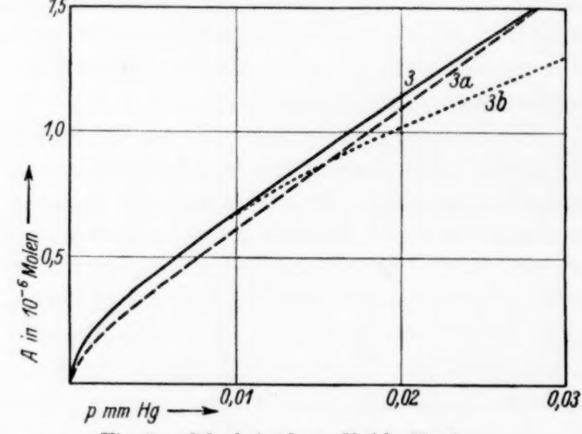


Fig. 7. CO_2 bei 0° an Kohle Nr. 2a.

unterhalb der ursprünglichen auf der gestrichelten Kurve 3a, die bei etwa 0·03 mm *Hg* Gleichgewichtsdruck in die ursprüngliche Isotherme einmündet. Es sind also anscheinend bereits nach der ersten Sauerstoffbehandlung alle einer Sauerstoffeinwirkung zugänglichen aktiven Zentren erfasst. Ob die Folgerung erlaubt ist, dass nur eine bestimmte Art aktiver Stellen, vielleicht die aktivsten, weggebrannt worden sind, wollen wir dahingestellt sein lassen.

Zwischen der vierten und fünften Sauerstoffbehandlung wurde die Kohle in einem offenen Tiegel aus Marquardtscher Masse 2 Stunden auf 1200° bis 1400° C erhitzt, wobei ein Abbrand von etwa 10% auftrat. Die durch diesen Abbrand bewirkte Aktivierung hob in dem Druckbereich von 0·00 bis zu etwa 0·01 mm *Hg* die Wirkung der vier ersten Sauerstoffbehandlungen quantitativ auf, während ober-

halb 0·01 mm *Hg* die Isothermenpunkte infolge der Graphitierung der Kohle bis auf die punktierte Kurve 3b gesenkt werden. Nach der fünften Sauerstoffbehandlung fallen die Isothermenpunkte wieder auf die gestrichelte und von deren Schnittpunkt mit der punktierten Kurve auf diese. Aus diesem Verhalten erhellt, dass schon bei Zugabe ganz geringer Mengen Sauerstoff, die nur 0·1% der Kohle zu oxydieren vermögen, das Adsorptionspotential der Kohle sich einem stationären Zustand angleicht. Dabei möchten wir noch besonders darauf hinweisen, dass wir diesen Desaktivierungsvorgang nicht andeutungsweise beobachten konnten, wenn wir die Kohle bei Zimmertemperatur mit atmosphärischer Luft sättigten und sie hinterher in der üblichen Weise ausheizten.

Was die schon öfters, und zwar besonders eingehend von GREGG und PATRICK[1]) einerseits und von D. O. SHIELS[2]) andererseits diskutierte Erscheinung der Hysteresis bei der Adsorption von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd an Kohle betrifft, können wir nur sagen, dass wir in beiden Fällen einen derartigen Effekt nicht beobachten konnten. Es war ganz gleichgültig, ob wir den Gleichgewichtsdruck von etwas höherer oder von tieferer Temperatur her sich einstellen liessen. Bei einem bestimmten Gleichgewichtsdruck und konstanter Versuchstemperatur fanden wir immer die gleiche adsorbierte Gasmenge. Ebenso konnten wir feststellen, dass die Adsorption der oben genannten Gase an Kohle vollkommen reversibel ist.

Durch Ausheizen unserer Kohle bei 400° C, Kondensation des abgegebenen Gases und nachträgliches Wiederverdampfenlassen in die Messapparatur konnten wir feststellen, dass die Ausgangsmenge auf etwa ±0·1% gleich der desorbierten Gasmenge war. In diesem Zusammenhang scheint es auch angebracht zu sein darauf hinzuweisen, dass bei uns im Gegensatz zu H. ROWE (loc. cit.) bei Kohlendioxyd die Gleichgewichtseinstellung innerhalb der Beobachtungsfehler bei 0° C und allen untersuchten Gleichgewichtsdrucken stets etwa $1^1/_2$ Stunde benötigte.

Zusammenfassung.

1. Für die Adsorption von Schwefeldioxyd an Kohle wurden verschiedene Kohlearten verwandt. Keine der gefundenen Isothermen zeigt die von POLANYI und WELKE an Aussiger Kohle beobachtete Form mit doppeltem Wendepunkt.

---

[1]) J. GREGG, J. chem. Soc. London **1927**, 1494. W. A. PATRICK, J. Am. chem. Soc. **42**, 946. 1920. [2]) D. O. SHIELS, J. physical Chem. **33**, 1386. 1929.

2. Die aus den Isothermen berechnete Adsorptionswärme zeigt als Funktion der adsorbierten Menge eine stetige Abnahme, ähnlich der früher schon calorimetrisch gemessenen Kurve. Das von POLANYI und WELKE angegebene Minimum im Gebiet kleiner Drucke wurde nicht gefunden.

3. Für die Adsorption von Kohlendioxyd an den verwandten Kohlesorten wurde in mehreren Fällen eine bei kleinsten Drucken stark gekrümmte, in ein geradliniges Stück übergehende Isothermenform beobachtet, die sich so deuten lässt, dass zunächst die aktiven Stellen höchsten Adsorptionspotentials besetzt werden, während im geradlinigen Stück nur noch physikalische Adsorption mit konstantem Potential stattfindet.

4. Durch Behandeln mit kleinen Sauerstoffmengen werden die aktiven Stellen bis zu einem bestimmten Grad unwirksam gemacht. Neuaktivierung der Kohle lässt sie wieder in Erscheinung treten.

5. Kohlendioxyd bei 0° C und Schwefeldioxyd bei 100° C geben bei der Adsorption an eine Kohleart bei demselben Gleichgewichtsdruck etwa gleiche Belegungsdichten. Die Isothermenformen sind unter den genannten Versuchsbedingungen sehr ähnlich.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns die Mittel zur Durchführung der Untersuchungen und einem von uns ein Stipendium gewährt hat, sei auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Zur Theorie der Elektrolysenerscheinungen in metallischen Lösungen.

Von

Karl Schwarz.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 32[1]).)

Die SKAUPYsche Theorie, die die Überführungserscheinungen in metallischen Lösungen mit Hilfe der Elektronenreibung zu erklären sucht, steht mit den experimentellen Tatsachen nicht im Einklang. Die dadurch nahegelegte Annahme, auf die Elektronenreibung gänzlich zu verzichten, führt fast zwangsläufig dazu, die treibende Kraft der Massenverschiebungen im elektrohydrostatischen Auftrieb[2]) zu suchen. Die rechnerische Behandlung führt zu Beziehungen zwischen Überführungszahl, Diffusionskonstante, spezifischer Leitfähigkeit und den partiellen molaren Volumina der Legierungskomponenten und deren Ladungen. Qualitativ wandert der Bestandteil mit der grösseren Ladungsdichte zur Kathode. Es ergibt sich die Möglichkeit, die bis jetzt unbekannten Ladungszahlen der Metallionen in Schmelzen zu bestimmen, wie auch eine neue Methode zur Bestimmung der Diffusionskonstanten. Soweit das spärliche experimentelle Material eine Überprüfung derzeit zulässt, ist die Übereinstimmung befriedigend.

Zur Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit metallischer Schmelzen nimmt man allgemein die Anwesenheit mehr oder weniger frei beweglicher Elektronen an. Daraus folgt notwendigerweise das Vorhandensein einer äquivalenten Menge in der Schmelze ebenfalls frei beweglicher positiver Metallionen. Im folgenden soll nun die Annahme gemacht werden, dass praktisch einheitliche Dissoziation vorhanden sei, das Metall im geschmolzenen Zustand also nur aus Elektronen und positiven Metallionen bestehe, deren Ladung für alle Ionen desselben Elements gleich sei.

Betrachten wir zunächst die Schmelze eines reinen Metalls im elektrischen Feld. Da wirkt auf jedes Ion und Elektron eine elektrostatische Kraft, die wir für die Ionen gleich

$$K = \varepsilon z \mathfrak{E} \tag{1}$$

---

[1]) Anmerkung der Redaktion: Der Abdruck dieser und der folgenden Abhandlung hat sich verzögert, weil die beiden Herren Autoren zunächst auf unsere Bitte über die Form der Mitteilungen sich ins Benehmen gesetzt haben, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle aufrichtig danken möchten. [2]) Eine Formulierung dieser Auffassung mit Hilfe des Potentialbegriffs findet sich in der gleichzeitig veröffentlichten Arbeit CARL WAGNERS (Z. physikal. Ch. (A) **164**, 231. 1933).

setzen können. Hierbei bedeutet ε die elektrische Elementarladung, z die Zahl der Ladungen oder Wertigkeit der Ionen und $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke. Tatsächlich erfahren nun aber die Ionen keine Beschleunigung, so dass wir genötigt sind, eine die elektrostatische genau kompensierende Kraft anzunehmen, die im folgenden mit Gegenkraft bezeichnet werden soll.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir eine Lösung eines Metalls in einem anderen vor uns haben. Hier ist die Gegenkraft nicht mehr der elektrostatischen gleich, es tritt Verschiebung der Bestandteile gegeneinander ein. Wir haben eine Erscheinung, die wir mit der

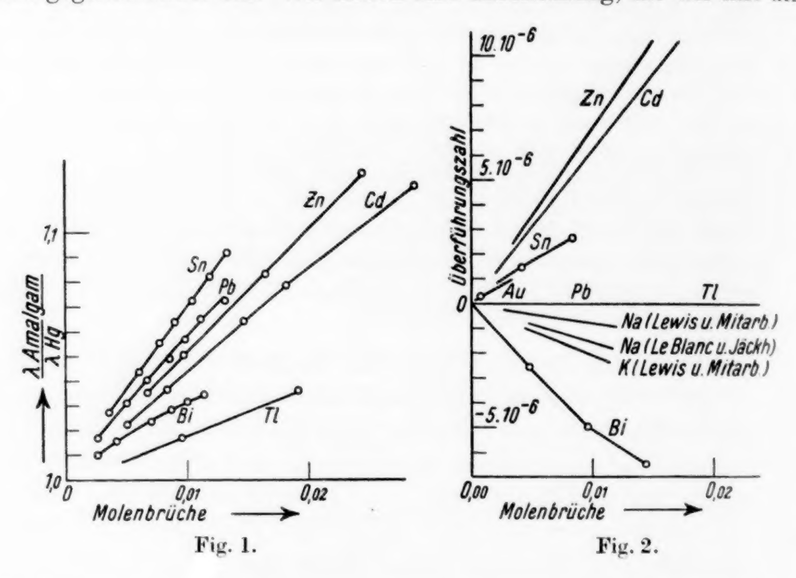


Fig. 1. Fig. 2.

Elektrolyse vergleichen können, allerdings ohne Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes.

Wären alle auf die Ionen wirkenden Kräfte und die Beweglichkeiten der Ionen bekannt, dann liesse sich das Problem ohne Schwierigkeit durchrechnen und lösen. Da für die elektrostatische Kraft (1) gilt, kommt es also nur mehr auf die Gegenkraft an.

Skaupy [1]) hat seinerzeit angenommen, dass die Gegenkraft in der Reibung der Elektronen an den Ionen zu suchen sei. Da sich weiter die elektrische Leitfähigkeit als ein Mass der Elektronenreibung

[1]) F. Skaupy, Z. physikal. Ch. 58, 560. 1907. Verh. Dtsch. physikal. Ges. 16, 156. 1914. 18, 252. 1916.

ergibt, kommt SKAUPY bei der Durchrechnung des Problems zum Ergebnis, dass das Metall mit der höheren Leitfähigkeit zur Kathode wandern muss (von den quantitativen Beziehungen kann hier abgesehen werden). Zum selben Ergebnis sind scheinbar unabhängig davon LEWIS und Mitarbeiter gelangt[1]).

Beim Vergleich mit dem experimentellen Material zeigt es sich nun, dass die SKAUPYsche Theorie nicht einmal qualitativ den Tatsachen gerecht werden kann. In den Fig. 1 und 2 sind zwei Kurven wiedergegeben, die die Abhängigkeit der Leitfähigkeit[2]) bzw. der Überführungszahl[3]) von der Konzentration darstellen.

Wie man sieht, ist durchaus kein Parallelgehen von Leitfähigkeit und Überführungszahl zu erkennen. Besonders auffallend ist der Fall des Wismut, das trotz Erhöhung der Leitfähigkeit zur Anode wandert.

Man kommt also zum Schluss, dass die Voraussetzung der SKAUPYschen Theorie, die Gegenkraft sei gleich der Elektronenreibung, unrichtig sei.

Ohne quantitative Beziehungen aufstellen zu wollen, hat R. KREMANN[4]) die Erscheinung so zu erklären gesucht, dass jeweils das Metall mit der kleineren Ionisierungsspannung zur Kathode wandern muss, doch ist auch hier keine Übereinstimmung vorhanden; so wandert

---

1) G. N. LEWIS, E. Q. ADAMS und E. H. LANMAN, J. Am. chem. Soc. **37**, 2656. 1915. 2) Die Werte der Leitfähigkeit von *Cd*-, *Zn*-, *Sn*-, *Pb*- und *Bi*-Amalgam stammen von A. LARSEN (Ann. Physik (4) **1**, 123. 1900). Die Leitfähigkeit des *Tl*-Amalgams wurde vom Verfasser mittels einer WHEATSTONEschen Brückenanordnung gemessen. Das Leitfähigkeitsgefäss bestand aus einer 2 m langen Kapillare von etwa 0·3 mm² Querschnitt. Gemessen wurde mit Gleichstrom und Galvanometer. Bei 25° wurden folgende Werte für *Tl*-Amalgam gefunden:

Gewichtsproz. *Tl*	$L = \frac{\lambda_{Amalgam}}{\lambda_{Hg}}$
1·000	1·0171
2·000	1·0385
3·000	1·0558
5·000	1·0980

Es wurden auch einige Werte für *Cd*-Amalgam nachgemessen, wobei sich vollständige Einordnung in die Werte von LARSEN ergab:

1·000% *Cd* $L = 1·0761$
2·000% *Cd* $L = 1·1485$.

3) K. SCHWARZ, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 245. 1931. **156**, 227. 1931. 4) R. KREMANN, Berg- u. Hütten-Jb. **78**, 1. 1930. Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **28**, 347. 1926. R. KREMANN und R. MÜLLER, Elektromotorische Kräfte, Bd. I, S. 597, Leipzig 1931.

beispielsweise das Natrium und Kalium in verdünnten Amalgamen zur Anode, obwohl beide in der Reihe der Ionisierungsspannungen weit hinter das Quecksilber zu stehen kommen.

Vor kurzem hat C. Wagner[1]) eine Theorie entwickelt, die unter völligem Verzicht auf jede Annahme über die Gegenkraft nur aus den Ladungen und Beweglichkeiten der Ionen Überführungszahlen zu errechnen sucht. Da wir es in unserem Falle mit einem System zu tun haben, in dem es sich nur um eine Relativbewegung der Ionen handelt, kann für die Richtung des Elektrolysenvorgangs nur die Resultierende aus elektrostatischer und Gegenkraft bestimmend sein. Für die Grösse der Geschwindigkeit ist dann auch die Beweglichkeit massgebend. Es sei noch bemerkt, dass auch Wagner ausdrücklich voraussetzt, es sei kein ungeladenes Lösungsmittel vorhanden, da er vollständige Dissoziation in Ionen und Elektronen annimmt. Schwerlich lässt sich aber ein Zusammenhang zwischen Gegenkraft und Beweglichkeit, wie er nach Wagner existieren müsste, herstellen. Da es nach dem oben Dargelegten gerade auf die Gegenkraft, über deren Natur dabei zunächst noch gar keine Annahmen gemacht sind, ankommt, wird eine Theorie, die auf ihre Berücksichtigung gänzlich verzichtet, bestenfalls eine ganz grobe, grössenordnungsmässige Näherung liefern können. Als solche bezeichnet Wagner übrigens selbst seine Ableitung.

Da aber die Wagnerschen Rechnungen sehr übersichtlich durchgeführt sind, seien die folgenden Rechnungen in engem Anschluss an diese gemacht und es kann daher, um Wiederholungen zu vermeiden, auf diese Arbeit hingewiesen werden[1]).

Das Versagen der Skaupyschen Theorie legt es nahe, auf die Annahme der Elektronenreibung überhaupt zu verzichten. Was geschieht dann in einer Metallschmelze beim Anlegen eines elektrischen Feldes? Zunächst wirkt auf jedes Ion eine elektrostatische Kraft, die dieses gegen die Kathode zieht. Da die Ionen sich an der nur für Elektronen durchlässigen Elektrode stauen, muss ein Druckgefälle entstehen, als dessen Folge für jedes Ion ein elektrohydrostatischer Auftrieb auftreten muss, der bereits die gesuchte Gegenkraft darstellt. Im Gravitationsfeld ist der Auftrieb aus der Dichte der umgebenden Flüssigkeit und dem Volumen zu berechnen; im elektrischen Feld tritt an Stelle der Dichte die Ladungsdichte, die mit ϱ bezeichnet werden soll:

$$\varrho_1 = \frac{z_1 \varepsilon}{v_1} \qquad \varrho_2 = \frac{z_2 \varepsilon}{v_2}. \tag{2}$$

[1]) C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) 15, 347. 1932.

Hierbei bedeutet z die Anzahl der Elementarladungen (Wertigkeit) der Ionen, ε die elektrische Elementarladung und v das Volumen eines Ions. Der Index 1 bezieht sich auf das Lösungsmittel, 2 auf das gelöste Metall.

Der Auftrieb (die in der Richtung zur Anode wirkende Kraft) ist demnach:

$$A = v_2 \varrho_1 \mathfrak{E}. \quad (3)$$

Die resultierende Kraft daher:

$$K_r = \mathfrak{E}\, z_2 \varepsilon - \mathfrak{E}\, v_2 \varrho_1 \quad \text{oder} \quad K_r = \mathfrak{E}\, v_2 (\varrho_2 - \varrho_1). \quad (4)$$

Die Wanderungsgeschwindigkeiten (stationäre Geschwindigkeit im Felde 1 Volt/cm) betragen also:

$U_1 = 0$, d. h. wir wählen das Lösungsmittel als Bezugssystem.

$$U_2 = \frac{v_2 (\varrho_2 - \varrho_1) B_2}{300}.$$

Nun ist $D = \frac{RT}{N} B$[1]) daher:

$$U_2 = \frac{v_2 (\varrho_2 - \varrho_1) N}{300\, RT} \cdot D_2. \quad (5)$$

Die Bezeichnung ist dieselbe wie bei Wagner, und zwar bedeutet: B = Beweglichkeit = stationäre Geschwindigkeit der Ionen, wenn auf das einzelne Ion die Kraft 1 Dyn wirkt, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur und N = Loschmidtsche Zahl.

Durch einen Querschnitt q der Schmelze normal zur Strom- (Feld-) Richtung wandern bei einer Feldstärke $\mathfrak{E}$ in der Zeit t die Molmengen:

$$n_1 = 0, \quad n_2 = q \cdot c_2 \cdot U_2 \cdot \mathfrak{E} \cdot t. \quad (6)$$

Hierin bedeutet c die Konzentration in Mol/cm³.

Als Überführungszahl ist die von 1 F durch den Querschnitt bewegte Anzahl Grammatome des gelösten Metalls definiert:

$$\mathfrak{n}_2 = \frac{\Delta n_2}{\Delta \mathfrak{n}_F}. \quad (7)$$

Die Zahl der durchgegangenen elektrischen Stromäquivalente ist:

$$\mathfrak{n}_F = \frac{\text{Amp} \cdot \text{sec}}{96500} = \frac{\mathfrak{E}\, \varkappa \cdot q \cdot t}{96500}. \quad (8)$$

Hierin bedeutet $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit in $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Wird das Atomgewicht des Lösungsmittelmetalls mit A_1, seine Dichte mit d_1 sowie der Molenbruch des gelösten Metalls mit x_2 bezeichnet, so gilt für die Konzentration c_2:

$$c_2 \cong x_2 \frac{d_1}{A_1}. \quad (9)$$

[1]) A. Einstein, Ann. Physik (4) **17**, 549. 1905. — Siehe bei Wagner, loc. cit., Gleichung (1).

Durch Verbindung von (5), (6), (7), (8) und (9) ergibt sich:

$$\frac{\mathfrak{n}_2}{x_2} = \frac{96500}{300} \cdot \frac{N D_2 d_1}{R T \varkappa A_1} (\varrho_2 - \varrho_1) v_2, \tag{10}$$

durch Verwendung von (2):

$$\frac{\mathfrak{n}}{x_2} = \frac{96500}{300} \frac{N \cdot D_2 \cdot d_1 \cdot \varepsilon}{R T A_1 \varkappa} \cdot \left(\frac{z_2}{v_2} - \frac{z_1}{v_1}\right) \cdot v_2. \tag{10a}$$

Während Wagner zum Ausdruck:

$$\frac{\mathfrak{n}}{x_2} = \frac{96500}{300} \cdot \frac{N \cdot d_1 \cdot \varepsilon}{R T A_1 \varkappa} \cdot (z_2 \cdot D_2 - z_1 \cdot D_1)$$

gelangt ist.

Nach Wagner ist also das Kriterium, ob ein Bestandteil der Metallschmelze zur Kathode oder zur Anode wandert, darin zu sehen, ob das Produkt aus elektrischer Ladung und Beweglichkeit des einen Ions grösser oder kleiner als das des anderen ist. Ob also: $z_2 D_2 \gtreqless z_1 D_1$ ist. Nach der hier entwickelten Theorie hingegen muss der Bestandteil mit der grösseren Ladungsdichte zur Kathode wandern. Kriterium: $\varrho_2 \gtreqless \varrho_1$.

Für 17·4° errechnen sich nach Dichtemessungen von E. Maey[1]) unter der Annahme, dass die Quecksilberionen in verdünnten Amalgamen dasselbe Volumen wie in reinem Quecksilber einnehmen, folgende Atomvolumina:

Quecksilber:	$N \cdot v_{Hg} = 14{\cdot}80$ cm³
Cadmium:	$N \cdot v_{Cd} = 12{\cdot}04$ „
Zink:	$N \cdot v_{Zn} = 7{\cdot}96$ „

Die Werte für Quecksilber sind genau, die für Cadmium und Zink dürften um etwa ½% unsicher sein. Eine Umrechnung auf 25° würde die Werte nur innerhalb der Fehlergrenzen ändern, kann demnach unterbleiben.

Die Diffusionskonstanten verschiedener Metalle in Quecksilber sind von M. v. Wogau[2]) angegeben worden. Durch Interpolation aus seinen Werten findet man für 25°[3])

$$D_{Cd} = 1{\cdot}7 \text{ cm}^2/\text{Tag} = 2{\cdot}0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

und

$$D_{Zn} = 2{\cdot}1 \text{ cm}^2/\text{Tag} = 2{\cdot}4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Diese Werte dürften mit einer Unsicherheit von etwa 10 bis 15% behaftet sein.

---

[1]) E. Maey, Z. physikal. Ch. **50**, 200. 1904. [2]) M. v. Wogau, Ann. Physik (4) **23**, 345. 1907. [3]) Die Werte, die Wogau angibt, streuen ziemlich stark und es dürften eher die kleineren als die grösseren richtig sein, da ja ein durch Konvektion hervorgerufener Fehler nur eine zu grosse Diffusionsgeschwindigkeit vortäuschen kann. Es wurde deshalb den kleineren Werten bei der Interpolation grösseres Gewicht zuerkannt.

Zur Überprüfung der gefundenen Beziehung (10a) sei einmal versuchsweise $z_{Hg} = 2$ und $z_{Zn} = 2$ angenommen.

Ferner ist: $\varepsilon = 4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$, $\varkappa = 10^{-4}$, $N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$, $R = 8{\cdot}31 \cdot 10^{7}$, $T = 298$, $d_1 = 13{\cdot}6$, $A_1 = 200{\cdot}6$.

Nun ist $(\varrho_2 - \varrho_1) v_2 = \left(2 - 2\frac{v_2}{v_1}\right)$, $\frac{v_2}{v_1} = 0{\cdot}815$.

Durch Einsetzen aller Werte in (10a)

$$\frac{n_{Cd}}{x_{Cd}} = 2 \cdot 10^{-4},$$

gegen den gefundenen Wert[1]) von $6{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$.

Setzen wir aber $z_{Hg} = 1$, ein Wert, der durchaus plausibel erscheint, so finden wir:

$$\frac{n_{Cd}}{x_{Cd}} = 6{\cdot}2_5 \cdot 10^{-4},$$

also volle Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert.

Für das Zinkamalgam ist entsprechend zu setzen:

$$z_{Hg} = 1, \quad z_{Zn} = 2, \quad \frac{v_{Zn}}{v_{Hg}} = 0{\cdot}54.$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{n_{Zn}}{x_{Zn}} = 9{\cdot}2 \cdot 10^{-4},$$

gegen den gefundenen Wert $7{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ [2]), ebenfalls eine Übereinstimmung, die in Betracht der mangelhaften Genauigkeit des Wertes der Diffusionskonstante als befriedigend zu betrachten ist.

Umgekehrt gestattet die Beziehung (10a), aus den Überführungszahlen die Diffusionskonstante zu errechnen:

So ergeben sich die Werte:

Für 25°:	$D_{Cd} = 2{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec	$= 1{\cdot}77$	cm²/Tag
	$D_{Zn} = 2{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$,,	$= 1{\cdot}73$	,,
Für 35°:	$D_{Cd} = 2{\cdot}19 \cdot 10^{-5}$,,	$= 1{\cdot}89$	,,
	$D_{Zn} = 2{\cdot}13 \cdot 10^{-5}$,,	$= 1{\cdot}84$	,,

Eine Überprüfung an anderen Legierungspaaren in quantitativer Beziehung ist zufolge Mangels an experimentellem Material zur Zeit nicht möglich. Qualitativ erscheint die Wanderung der Alkalimetalle Kalium und Natrium zur Anode (in verdünnten Amalgamen) als Folge der grossen Atomvolumina leicht verständlich. Beim Thallium z. B. könnten wir annehmen, dass dieses als einwertiges Ion in Lösung sich befinde und das Atomvolumen dem des Quecksilbers sehr ähnlich sei.

---

[1]) K. Schwarz, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 245. 1931. [2]) K. Schwarz, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 227. 1931.

Eine ausführliche Diskussion soll aber erst mit Hilfe eines umfassenderen experimentellen Materials gegeben werden.

Trotz scheinbar recht befriedigender Übereinstimmung der experimentellen Werte mit der Theorie kann diese nur eine vielleicht recht gute Näherung sein. Sie vernachlässigt nämlich vollständig alle mit den Elektronen zusammenhängenden Kräfte. Die Elektronen zeigen im elektrischen Feld eine mittlere stationäre Geschwindigkeit und erfahren keine Beschleunigung. Wir müssen daher auch für die Elektronen eine Gegenkraft annehmen. Dass diese Gegenkraft vollständig unabhängig von den Ionen sei, scheint höchst unwahrscheinlich. Wieweit ihre Berücksichtigung die Ergebnisse der Berechnungen ändern wird, ist derzeit nicht abschätzbar. Die Übereinstimmung in den zwei geprüften Fällen kann daher auch eine mehr oder weniger zufällige sein. Jedenfalls sind die Resultate betreffend den Ionisationsgrad von *Hg*, *Cd* und *Zn* zwar sehr wahrscheinlich, immerhin aber noch mit einiger Vorsicht hinzunehmen.

Zusammenfassung.

Auf Grund der Vorstellung, dass die Wanderung der Ionen in metallischen Lösungen im elektrischen Feld nur von der Resultierenden von elektrostatischer Kraft und elektrohydrostatischem Auftrieb bedingt sei, wird eine Beziehung zwischen Überführungszahl, Ladungsdichte und Beweglichkeit hergeleitet. Ganz allgemein ist Wanderung des Bestandteils mit der grösseren Ladungsdichte zur Kathode zu erwarten.

Die quantitative Überprüfung am Falle des Cadmium- und Zinkamalgams ergibt Übereinstimmung innerhalb der Versuchsfehler. Es ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, dass das Quecksilber praktisch vollständig in $Hg^{\cdot}$ und Elektronen dissoziiert ist. Eine Dissoziation in $Hg_2^{\cdot\cdot}$ kann dabei jedoch nicht ausgeschlossen werden, da in die Gleichung nur die Ladungsdichte eingeht. Cadmium und Zink sind als $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ in Quecksilber gelöst.

Stromdurchgang und Massenverschiebung bei flüssigen Metallen sind zwei Erscheinungen, die nur insoweit zusammenhängen, als beide von der elektrischen Feldstärke abhängen.

Mit Hilfe der aufgestellten Beziehungen lassen sich aus den Überführungszahlen die Diffusionskonstanten errechnen, was am Falle des Cadmiums und Zinks für deren Amalgame durchgeführt wird.

Wien, Erstes chemisches Laboratorium der Universität.

Juli 1932.

Zur Deutung des elektrolytischen Stromleitungsanteils in Amalgamen und anderen Legierungen. II.

(Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von K. Schwarz.)

Von

Carl Wagner.

(Eingegangen am 23. 11. 32.)

Die Voraussetzungen der vom Verfasser und von K. Schwarz abgeleiteten Formeln werden einander gegenübergestellt. Für feste Legierungen wird eine neue Näherungsformel angegeben.

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde eine Näherungsformel für den Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizienten und elektrolytischen Überführungszahlen in verdünnten binären Legierungen (z. B. Cadmiumamalgam) mitgeteilt. Vorstehende Arbeit von K. Schwarz[2]) behandelt das gleiche Thema mit anderen Voraussetzungen, zu denen nachfolgend kurz Stellung genommen sei.

1. Die von K. Schwarz geforderten Gegenkräfte können bei meiner Betrachtungsweise als Reibung aufgefasst werden. In meiner früheren Ableitung ist die explizite Einführung von Reibungskräften durch passende Kombination der Gleichungen absichtlich vermieden worden, da die Übertragung dieses Begriffs der Makrophysik nicht zweckmässig schien.

2. K. Schwarz hat eine neue Näherungsformel zur Berechnung der Überführungszahlen speziell von flüssigen Legierungen mitgeteilt. In beiden Arbeiten wird die Annahme gemacht, dass die Metalle 1 und 2 der betreffenden Legierung praktisch vollständig in Elektronen und Ionen mit bestimmten Wertigkeiten z_1 und z_2 dissoziiert seien. Der charakteristische Unterschied in den Voraussetzungen kann meines Erachtens folgendermassen formuliert werden.

a) Auffassung Wagner: Die Bewegungen der einzelnen Ionen und der Elektronen erfolgen im wesentlichen unabhängig voneinander. Diese Annahme wird ausdrücklich als grobe Näherung bezeichnet.

b) Auffassung Schwarz: Die Verrückung eines einzelnen Ions ist von den Ereignissen in der Umgebung keineswegs unabhängig. Wegen der dichten Packung in einer Flüssigkeit, kann bei Amalgamen ein Ion

---

[1]) C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 347. 1932. [2]) K. Schwarz, Z. physikal. Ch. (A) **164**, 223. 1933.

aus einem Volumenelement in ein benachbartes nur dann übertreten, wenn dort Platz wird. Im besonderen wird der gegenseitige Austausch von Ionen als Elementarakt betrachtet. Die zwischen den einzelnen Volumenelementen ausgetauschten Ionenmengen sollen sich umgekehrt wie die entsprechenden partiellen Volumina v_1 und v_2 verhalten. Die Wahrscheinlichkeit derartiger Vertauschungsprozesse soll unabhängig von den Bewegungen des Elektronengases erfolgen.

Greift man ein einzelnes Ion der Sorte 2 (gelöstes Metall) heraus und beobachtet dessen Verrückung um eine gewisse Strecke $\Delta\xi$, so sind gleichzeitig im Mittel $\frac{v_2}{v_1}$ Ionen der Sorte 1 (Lösungsmittel) in entgegengesetzter Richtung verschoben worden. Falls nach Voraussetzung keine gleichzeitige Elektronenbewegung stattgefunden hat, ist bei einer Feldstärke $\mathfrak{E}$ die Änderung der potentiellen Energie gleich:

$$-\left[\varepsilon \cdot z_2 \cdot \mathfrak{E} \cdot \Delta\xi - \frac{v_2}{v_1} \cdot \varepsilon \cdot z_1 \cdot \mathfrak{E} \cdot \Delta\xi\right] \tag{1}$$

(ε bedeutet die elektrische Elementarladung). Die zugehörige Kraft K (im erweiterten Sinne) ist als negativer Quotient der Änderung der potentiellen Energie und dem Wegelement $\Delta\xi$ zu schreiben:

$$K = \left(\varepsilon \cdot z_2 - \frac{v_2}{v_1} \cdot \varepsilon \cdot z_1\right) \cdot \mathfrak{E}. \tag{2}$$

Diese Gleichung stimmt mit Formel (4) von K. Schwarz überein und führt nach Zwischenrechnung zu der dort mit (10) bezeichneten Schlussgleichung.

Beide Auffassungen führen zu zahlenmässigen Angaben von gleicher Grössenordnung. Für flüssige Legierungen scheint die Auffassung Schwarz zum mindesten als Grenzfall sinngemäss und lässt unter Umständen sogar bessere Ergebnisse erwarten.

Die von mir eingeführten Näherungsannahmen dürften am ehesten beim System Palladium—Wasserstoff (fester Aggregatzustand) zutreffen. Dort bilden die Palladiumatome bzw. Ionen ein starres Gerüst und der Wasserstoff bewegt sich in dem Raum zwischen den normal besetzten Gitterplätzen.

3. Bei sonstigen festen Legierungen ist noch ein anderer Platzwechselmechanismus denkbar. Im Gegensatz zu den Annahmen unter 2a bzw. 2b könnte man annehmen, dass die gegenseitige Vertauschung je zweier Gitterbausteine unabhängig von Volumenverhältnissen als Elementarereignis zu betrachten ist. Dann gilt für die Kraft:

$$K = (z_2 - z_1) \cdot \varepsilon \cdot \mathfrak{E}. \tag{3}$$

Für die Überführungszahl folgt sodann mit den Bezeichnungen meiner früheren Arbeit:

$$\frac{\mathfrak{n}_2}{x_2} = \frac{96500}{300} \cdot \frac{D_2 \cdot (z_2 - z_1)}{\varkappa} \cdot \frac{N\varepsilon}{RT} \cdot \frac{d_1}{A_1} \cdot \quad (4)$$

Für das Vorzeichen der Überführungszahl $\mathfrak{n}_2$ ist somit einfach die Differenz der Ladungen von Bestandteil 2 und 1 massgebend. Unter den früheren Voraussetzungen (vgl. oben unter 2a) tritt an die Stelle der Grösse $D_2 \cdot (z_2 - z_1)$ die Differenz: $z_2 \cdot D_2 - z_1 \cdot [D_1]$[1], worin $[D_1]$ die Selbstdiffusionskonstante des Lösungsmittels und D_2 die Fremddiffusionskonstante des Metalls 2 in 1 bedeutet.

Eine experimentelle Überprüfung der verschiedenen Aussagen erscheint bei den Systemen Blei mit Gold oder mit Silber in fester Lösung möglich. Hier ist mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit $z_1 = 2$, $z_2 = 1$ zu setzen, somit müsste nach der letztgenannten Auffassung unter 3 die Überführungszahl negativ sein, d. h. Gold bzw. Silber müssten an der Anode angereichert werden. Andererseits ist die Fremddiffusionskonstante von Gold bzw. Silber und Blei wesentlich grösser als die Selbstdiffusionskonstante des Bleies[2], so dass nach Formel (13) in der I. Mitteilung eine Wanderung von Gold bzw. Silber zur Kathode erfolgen müsste. Die Bestimmung des Vorzeichens der Überführungseffekte in gold- bzw. silberhaltigem Blei würde somit ein Beitrag zur Unterscheidung zwischen den verschiedenen Annahmen über Platzwechselmechanismus in festen Legierungen sein. Eine endgültige Entscheidung wäre allerdings erst dann möglich, wenn die Begriffe „freie“ und „gebundene“ Elektronen in Metallen und damit auch die Wertigkeit der Metallionen präzisiert werden könnte. Vorläufig sind die angeführten Gleichungen nur als Näherungsformeln zu betrachten.

---

[1]) C. Wagner, loc. cit., Formel (13). [2]) G. von Hevesy und W. Seith, Z. Elektrochem. **37**, 528. 1931. W. Seith und J. G. Laird, Z. Metallk. **24**, 193. 1932.

Jena, Physikal.-chem. Abteilung des Chem. Laboratoriums der Universität.

Die Zerstörung von hochpolymeren Molekülen mittels Ultraschallwellen.

Von

A. Szalay.

(Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Szeged, Ungarn.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 2. 33.)

Es wurde gezeigt, dass hochpolymere Moleküle mittels intensiver Ultraschallwellen (722000 Hertz) depolymerisiert werden. Die Zerstörung wurde durch die Abnahme der Viscosität, ausserdem bei der Stärke durch die Jodfärbung und beim Gummi arabicum durch die Zunahme der Reduktionsfähigkeit verfolgt. Auch bei einfacheren Molekülen (Rohrzucker, Paraformaldehyd, Hexamethylentetramin) wurde in Spuren Zerstörung beobachtet.

Die bekannte Methode von Langevin[1]) ermöglicht die Herstellung sehr intensiver Ultraschallwellen mit weit über 100000 Schwingungen/sec. W. Wood und Loomis[2]) führten eine Reihe von Versuchen durch über physikalische und andere Wirkungen dieser Strahlung. Sie fanden, dass *Hg* in Öl, Öl in Wasser, Kohle in Öl oder in Wasser Emulsionen und Suspensionen bilden. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die Ultraschallwellen dispergierende Eigenschaften besitzen, die sich hauptsächlich auf die Grenzflächen der verschiedenen Phasen beschränken. Meine Frage war die, zu entscheiden, ob sich die Wirkung der Strahlung auf kolloidale Erscheinungen beschränkt und an die Anwesenheit von Phasengrenzflächen gebunden ist, oder ob die Strahlung auch in molekularen Dimensionen zertrümmernde Wirkungen zu entfalten vermag. Die Annahme, dass dieser Prozess bis zur molekularen Zertrümmerung reicht, scheint zuerst sehr gewagt. Wir müssen aber auf die Arbeit von Schmitt, Johnson und Olson[3]) hinweisen, die fanden, dass die Ultraschallwellen die Oxydation der wässerigen KJ-Lösung durch den gelösten O_2 katalysieren, wodurch sich J_2 ausscheidet. Der Verfasser hat ihre Ergebnisse sorgfältig kontrolliert und ebenfalls bestätigt, dass aus dem Wasser und aus dem gelösten O_2 in Spuren H_2O_2 entsteht. Es ist damit bewiesen, dass die

[1]) P. Langevin, Brit. Pat. Nr. 145691 (1921). Hydrographic Review (Monaco). Nr. 3. 1924. Nr. 14. 1926. [2]) R. W. Wood und A. L. Loomis, Phil. Mag. 4, 417 bis 436. 1927. [3]) F. O. Schmitt, C. H. Johnson und A. R. Olson, J. Am. chem. Soc. 51, 370. 1928.

Ultraschallwellen auch eine molekulare Wirkung ausüben. (Die Bildung von H_2O_2 ist meines Wissens ungeklärt[1].) Im folgenden wird über Versuche berichtet, in denen die Zertrümmerung von Molekülen durch Ultraschallwellen untersucht wurde.

Die Versuchseinrichtung.

Zur Herstellung der Ultraschallwellen diente eine $35 \times 35 \times 4$ mm grosse piezoelektrische Quarzplatte, die für die Stabilisation von Röhrensendern serienmässig hergestellt wird. Sie wurde in Paraffinöl eingetaucht. Infolge der Schwingungen entstand auf der Öloberfläche ein Sprudel von etwa 6 bis 8 cm Höhe. Das zu bestrahlende Präparat wurde in ein sehr dünnwandiges Glasgefäss gegossen und über die Platte in den Ölsprudel getaucht. Das System wurde von aussen mit Eis gekühlt, das die Erwärmung der Präparate über 50° C verhinderte. Die Kontrollösung wurde im Wasserbad gleichlang auf derselben Temperatur gehalten. Zur Speisung der Quarzplatte diente eine Hochfrequenzspannung von 30000 bis 50000 Volt. Sie wurde mittels eines Messingringes auf die versilberten piezoelektrischen Flächen der Platte geführt.

Eine Philips-Senderröhre in „Dreipunktschaltung" diente zur Herstellung der hochfrequenten Schwingungen. Sie wurde — ohne Gleichrichtung — mit Wechselstrom gespeist. Die maximale Energie betrug 2 kW. Die elektrischen Schwingungen des Primärkreises wurden mit Hilfe eines Tesla-Transformators auf die nötige Spannung gebracht. Der Apparat arbeitete mit 722000 Hertz. Es kann erwartet werden, dass der beobachtete Effekt, die Destruktion der Moleküle, bei besseren Arbeitsbedingungen (grössere Schallintensität und Frequenz) viel deutlicher erscheinen würde.

Versuchsergebnisse.

1. Stärke. Die Wirkung der Schallwellen liess sich auf zweierlei Weise verfolgen, durch Messung der Viscosität und durch Verfolgen der Jodfärbung. Die Viscosität der Stärkelösung sinkt deutlich mit der Einstrahlungsdauer. Sie nimmt mit der Zeit angenähert exponential ab (e^{-kt}) und hat die Tendenz, sich der Viscosität des Dextrins

[1] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist eine Arbeit von H. Beuthe erschienen (Z. physikal. Ch. (A) **163**, 161. 1933), in welcher eine Deutung dieser schon von F. O. Schmitt und Mitarbeitern entdeckten Oxydation des Wassers zu Wasserstoffsuperoxyd versucht wird. (Die Schaltungsskizze auf S. 163 enthält wohl einen Zeichenfehler. Der obere Kondensator gehört wahrscheinlich rechts von der Anode.)

zu nähern. Die relative Viscosität einer 5 % igen Stärkelösung (Amylum solubile) war bei 20° C 1·78. 1 Stunde Bestrahlung hatte diesen Wert bis 1·69, 3 Stunden bis 1·59 vermindert. Die Viscosität einer 5 % igen Dextrinlösung war 1·32. Die Stärke scheint also teilweise in Dextrin übergegangen zu sein. Die Viscosität dieser konzentrierten Lösung ist nicht stabil, sondern steigt nach langem Stehen infolge der Flockenbildung über den normalen Wert.

Die blaue Färbung der Stärke und die rotbraune Färbung des Dextrins mit J_2 gibt uns ein Mittel, den Ablauf der Reaktion colorimetrisch zu verfolgen. Eine Stärkelösung wurde soweit verdünnt, bis

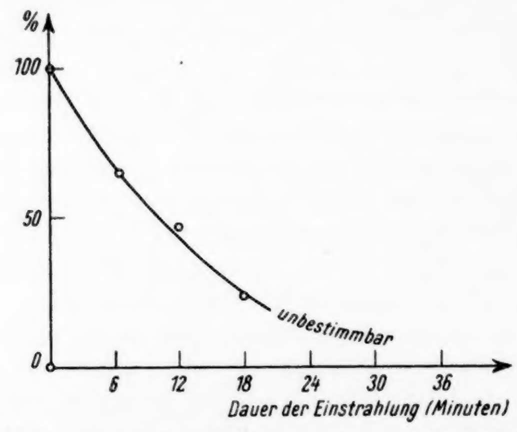


Fig. 1. Abhängigkeit der relativen Lichtabsorption bei Jodstärke von der Einstrahlungsdauer (weisses Licht).

sie mit J_2 eine dunkelblaue, doch gut durchsichtige Färbung gab. Die Konzentration war dann 0·1 ‰. Proben dieser Lösung wurden verschieden lang den Ultraschallwellen ausgesetzt und dann mit der nötigen Menge Jodlösung gefärbt. Es zeigte sich, dass die Färbung der 12 Minuten lang bestrahlten Lösung viel rötlicher und schwächer war, als die der Kontrollösung, die zum relativen colorimetrischen Vergleich diente. Die Fig. 1 zeigt das Verhältnis der Schichtdicken gleicher Durchlässigkeit in weissem Licht. Die Messungen sind infolge der starken Farbenänderung nicht sehr genau und über 20 Minuten Bestrahlung überhaupt unausführbar. Die Färbung verschwand endlich vollkommen, ein Beweis dafür, dass die Zerstörung über Erythrodextrin mindestens bis Achroodextrin vonstatten geht, das bekanntlich keine Jodreaktion mehr gibt. Um die Erscheinung gründlicher

zu untersuchen, führte ich mit einem Zeiss-PULFRICH-Photometer eine Reihe von weiteren Messungen aus. Proben einer 0·5⁰/₀₀igen Stärkelösung wurden bis 3 Stunden lang bestrahlt, danach doppelt verdünnt und mit J_2 gefärbt. Mit einem Filtersatz, der die Bestimmung des mittleren Absorptionskoeffizienten in acht Gebieten des sichtbaren Spektrums gestattet, wurde die relative absorbierte Lichtmenge $1 - \frac{i}{i_0}$ der Lösungen (Schichtdicke 5 mm) und einer 0·5⁰/₀₀igen Erythrodextrinlösung bestimmt. Die Fig. 2 zeigt deutlich, dass infolge der dauerhaften Bestrahlung die Kurve sich der des Dextrins nähert.

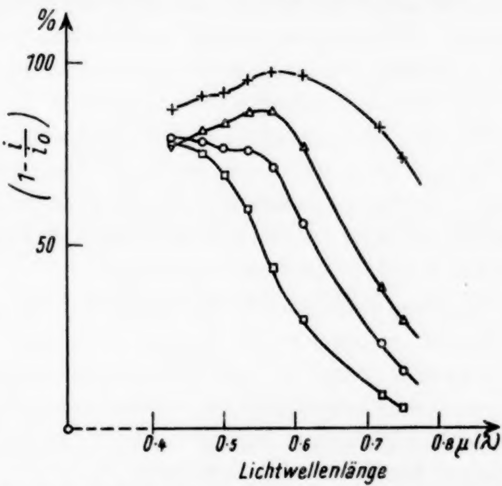
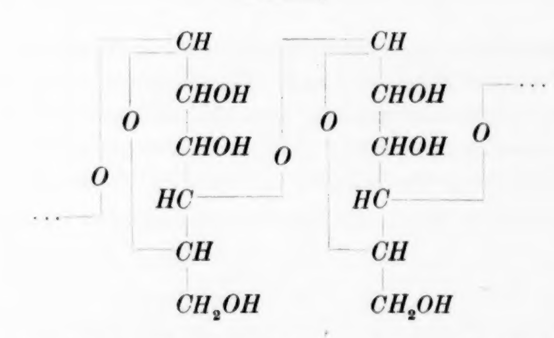


Fig. 2. Die relativ absorbierte Lichtmenge bei Jodstärke in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge. + + + 0·5⁰/₀₀ige Stärkelösung ohne Bestrahlung mit Jod gefärbt. △ △ △ 0·5⁰/₀₀ige Stärkelösung nach 1 Stunde Bestrahlung mit Jod gefärbt. ⊙ ⊙ ⊙ 0·5⁰/₀₀ige Stärkelösung nach 3 Stunden Bestrahlung mit Jod gefärbt. ⊡ ⊡ ⊡ 0·5⁰/₀₀ige Dextrinlösung ohne Bestrahlung mit Jod gefärbt.

Das chemische Verhalten wurde auch untersucht, es konnte jedoch weder das Vorhandensein von Zucker oder anderer reduzierender Gruppen, noch eine bedeutende Zunahme der Reduktionsfähigkeit bewiesen werden. Eine bedeutende Steigerung ist bei der heutigen Auffassung auch nicht zu erwarten. Nach den Arbeiten von IRVINE und MACDONALD, sowie HAWORTH, HIRST und WEBB[1]) lässt sich das Konstitutionsbild der Stärke durch die folgende Formel wiedergeben:

[1]) KURT H. MEYER und H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe, S. 207, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930.



Stärke, Dextrin und Maltose sind verschiedene Produkte der Glucosepolymerisation. Während die Stärke nach SAMEC[1]) eine Teilchengrösse von etwa 120000 besitzt, besitzt das Achroodextrin nur eine von etwa 10000. Zwischen diesen können natürlich alle Polymerisationsgrade existieren. Die Teilchen unterscheiden sich nur in der Kettenlänge, die sich in erster Linie nicht im chemischen, sondern im physikalischen Verhalten bemerkbar macht (Viscosität usw.). Die Kette eines Stärkemoleküls wurde mit Hilfe der Ultraschallwellen im Mittel in fünf bis sechs Bruchstücke gespalten.

Dass die Strahlung jedoch auch Disaccharide, wenn auch mit sehr schlechter Ausbeute, spalten kann, wurde durch die Inversion des Rohrzuckers bewiesen. Eine 10%ige Rohrzuckerlösung zeigte nach 30 Minuten Einstrahlung gegenüber der Kontrollösung eine Reduktion. Aus der verbrauchten Menge der FEHLINGschen Lösung liess sich etwa 0·2% Invertzucker bestimmen.

2. Gummi arabicum. Die Reduktionsfähigkeit des „Gummi arabicum" (eines hochpolymeren Produktes von Pentosen) nimmt nach 4 Stunden Einstrahlung wenig, doch merkbar zu. Die Viscosität nimmt stark ab. Sie näherte sich zu derjenigen des Lösungsmittels um 55%. Die Fig. 3 zeigt, dass die beobachteten Werte sich mittels folgender exponentieller Gleichung gut darstellen lassen:

$$\text{Viscosität} = 1{\cdot}62 - 1{\cdot}00 \cdot e^{-0{\cdot}613\,t}.$$

Die Verhältnisse sind in diesem Gebiet recht kompliziert (Solvatation, Immobilisierung des Lösungsmittels). Wir müssen doch auf eine theoretische Arbeit von EINSTEIN[2]) hinweisen, wonach ein proportionales Ansteigen der Viscosität mit der Konzentration zu erwarten ist,

[1]) M. SAMEC, Kolloidchemie der Stärke, S. 359, Leipzig 1927. [2]) A. EINSTEIN, Ann. Physik **19**, 289. 1906. **34**, 591. 1911.

soweit gewisse Voraussetzungen erfüllt sind. Es scheint, als ob in unserem Falle die Viscosität durch die immobilisierende Wirkung der extrem langen Molekeln hervorgerufen wäre. Die Konzentration dieser Molekeln nimmt exponentiell ab, was gemäss der Differentialgleichung $-\frac{dy}{y} = kt$ durch ein monomolekulares Ablaufen der Reaktion (Zerspaltung) erklärt werden kann, oder mindestens dieser Auffassung nicht widerspricht.

Die Messung der Viscosität gibt uns ganz allgemein die bequemste Methode, die Änderungen der Molekülgrösse zu verfolgen. In letzter Zeit benutzt H. Staudinger stets die Viscosität zur Beurteilung des

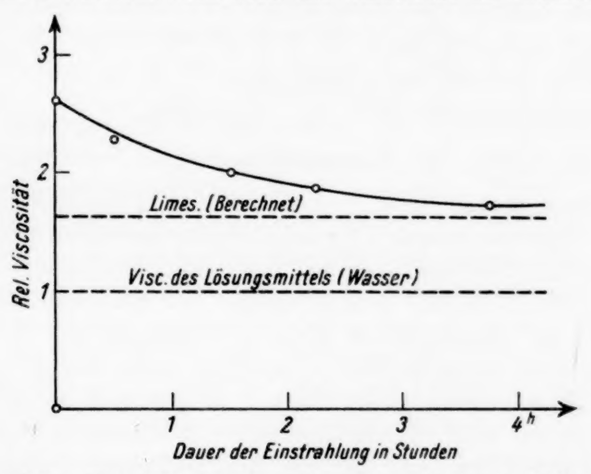


Fig. 3. Die relative Viscosität einer Gummi-arabicum-Lösung in Abhängigkeit von der Einstrahlungsdauer.

Polymerisationsgrades. Die Bestimmung des mittleren Molekülgewichts ist in diesem Gebiet ziemlich schwierig und eine bedeutende Änderung im chemischen Verhalten ist hier nicht zu erwarten.

3. Gelatine. Bei der Zerstörung der Gelatine, deren Endprodukte, die Aminosäuren, in kleinen Mengen sich schwer nachweisen lassen, brauchte der Verfasser ebenfalls die Viscositätsmessungen, um die Depolymerisation nachzuweisen.

Die Viscosität nimmt auch hier ab. Ihr Wert sank binnen einer Stunde von 2·13 zu 1·87, und nach einer weiteren Stunde Bestrahlung auf 1·77 ab ($t = 37{\cdot}7°$ C). Diese Werte zeigten sich ebenso wie beim Gummi arabicum vollkommen stabil. Das Vorhandensein von Endspaltprodukten (Aminosäuren) wurde nicht untersucht.

4. Zwei Formaldehydpolymerisationsprodukte, Paraformaldehyd und Hexamethylentetramin geben ein geringes Zunehmen der Reduktionsfähigkeit gegen Silberoxydammoniaklösung. Dagegen konnte beim Paraldehyd, Methylal, Diphenyläther, Salicylsäurephenylester und beim für unsere Zwecke vom Herrn Assistenten Dr. V. Bruckner hergestellten Benzophenondiphenylacetal keine Zerspaltung konstatiert werden. Es wäre von grossem Interesse, teils noch zahlreiche hochpolymere Naturstoffe zu untersuchen, teils den Effekt quantitativ zu studieren, um zu einer theoretischen Erklärung Versuchsergebnisse zu schaffen (Einfluss der Schallintensität und vor allem der Schwingungszahl). Leider reichten unsere Mittel nicht aus, um diese Arbeiten fortzusetzen, trotzdem dieser Effekt die einzige Möglichkeit einer rein mechanischen Zerspaltung hochpolymerer Molekeln darstellt und zum Studium dieser Verbindungen von Wichtigkeit werden könnte.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass hochpolymere Moleküle (Stärke, Gummi arabicum, Gelatine) durch Ultraschallwellen zerspalten werden. Die Zertrümmerung lässt sich in erster Linie durch physikalische Methoden verfolgen. Die Viscosität nimmt parallel der Molekülgrösse ab. Die Jodfärbung der Stärke gibt ein Mittel, die Spaltung zum Dextrin auch chemisch, durch Colorimetrie, zu verfolgen. Beim Gummi arabicum, Formaldehydpolymerisationsprodukten, nimmt auch die Reduktionsfähigkeit mit der Einstrahlung merkbar zu. Der zertrümmernde Effekt der Schallwellen ist nicht auf die hochpolymeren Substanzen beschränkt, wenn auch die Wirkung bei einfacher gebauten Molekülen langsamer vor sich geht. Die langsame Spaltung von Rohrzucker zu Monosacchariden und die Spaltung von Paraformaldehyd und Hexamethylentetramin wurde in Spuren durch die zunehmende Reduktionsfähigkeit nachgewiesen. Dagegen konnte beim Paraldehyd, Diphenyläther, Salicylsäurephenylester (Salol), Methylal, Benzophenondiphenylacetal (hergestellt von Dr. V. Bruckner) keine Spaltung konstatiert werden.

Die Wichtigkeit dieser Erscheinungen liegt in der Möglichkeit einer rein mechanischen Spaltung polymerer Molekülen und mag zur Kenntnis der hochpolymeren Verbindungen wichtige Schlüsse beitragen.

Es sei mir erlaubt, Herrn Prof. A. Szent-Györgyi meinen wärmsten Dank für die Anregung und sein Interesse auszusprechen.

Ludwig-Soret-Effekt und Ionenbeweglichkeit in $CuBr-AgBr$-Mischkristallen.

Von

H. Reinhold und Richard Schulz.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 1. 33.)

I. Problemstellung.

Die bisherigen Erfahrungen über das Auftreten des Ludwig-Soret-Effekts (L.S.-Effekt) in Mischkristallen können in folgender Weise zusammengefasst werden[1]):

1. Durch thermolytische Ionenwanderung in nichtisothermen Mischkristallen hervorgerufene Konzentrationsverschiebungen treten nur dann auf, wenn die relative Beweglichkeit der Ionen, d. h. ihre Überführungszahlen in dem Temperaturgebiet, in dem das Temperaturgefälle erzeugt wird, merklich von der Temperatur abhängig sind. Der Effekt ist um so grösser, je grösser der Temperaturkoeffizient der relativen Ionenbeweglichkeit ist; er ist gleich Null, wenn im betrachteten Temperaturgebiet die Überführungszahlen von der Temperatur unabhängig sind. Da die relative Ionenbeweglichkeit beim Modifikationswechsel der Mischkristalle erfahrungsgemäss häufig eine sprunghafte Änderung erfährt, so treten besonders starke thermolytische Effekte bevorzugt dann auf, wenn das Gebiet des Temperaturgefälles so gewählt wird, dass es das Umwandlungsgebiet der Mischkristalle umfasst. In einphasigen Mischkristallsystemen sind entsprechend der hier erfahrungsgemäss meist geringen Temperaturabhängigkeit der Überführungszahlen die thermolytischen Effekte meist gering.

2. Die thermolytischen Konzentrationsverschiebungen vollziehen sich in der Weise, dass die Ionen mit positivem Temperaturkoeffizienten der Überführungszahl in Richtung des Temperaturgefälles, die Ionen mit negativem Temperaturkoeffizienten in entgegengesetzter Richtung

---

[1]) H. Reinhold, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 137. 1929. (B) **11**, 321. 1931. Z. Elektrochem. **35**, 617. 1929.

wandern. Der stationäre Zustand ist dann erreicht, wenn sich in den verschiedenen Schichten des nichtisothermen Systems die Konzentrationen so eingestellt haben, dass überall Mischkristalle mit gleichen Überführungszahlen vorliegen. Die Konzentrations-Temperaturkurven eines im stationären Zustand befindlichen Systems stellen daher zugleich Kurven gleicher Überführungszahlen dar.

Diese empirisch gefundenen Regeln gestatten es, den L.S.-Effekt in Mischkristallen zu berechnen, wenn die Überführungszahlen im gegebenen Temperaturgebiet bekannt sind. Nachdem hierzu in den vorhergehenden Arbeiten ein graphisches Verfahren angegeben worden ist, soll nachfolgend gezeigt werden, dass die Berechnung unter gewissen Voraussetzungen, deren Zulässigkeit im experimentellen Teil an einem speziellen Beispiel eingehend geprüft werden soll, auch numerisch durchgeführt werden kann. Es ergibt sich dabei der Vorteil, dass die theoretischen Beziehungen zwischen L.S.-Effekt und Ionenbeweglichkeit in Mischkristallen präziser formuliert werden können. Die Ableitungen beziehen sich, dem gewählten Beispiel der *CuBr*–*AgBr*-Mischkristalle entsprechend, auf ein binäres System zweier Salze mit gemeinsamen Anion. Die Kationen 1 und 2 der beiden Salze sollen einwertig und praktisch allein beweglich sein.

Nach einer thermodynamischen Theorie von C. WAGNER[1]) gilt für den L.S.-Effekt in idealen Mischkristallen folgende Beziehung:

$$\frac{d x_2}{d T} = \frac{x_1 \cdot x_2 \cdot (E_1^* - E_2^*)}{R T^2}; \qquad (1)$$

hierin bedeuten x_1 und x_2 die Konzentrationen der Komponenten des Mischkristalls in Molenbrüchen, E_1^* und E_2^* die elementaren „Überführungswärmen" für die Überführung eines Mols der beiden Kationen aus einem Systemteil in einen anderen ohne Änderung der Konzentrationsverhältnisse. Die zu lösende Aufgabe, die Berechnung des Konzentrationseffekts $\frac{d x_2}{d T}$, wird durch Gleichung (1) dahin präzisiert, die Differenz der elementaren Überführungswärmen $(E_1^* - E_2^*)$ aus den Überführungszahlen n_1 und n_2 der Kationen zu ermitteln. Das kann auf folgendem Wege geschehen.

Angenommen sei, dass sich die Beweglichkeit (Teilleitfähigkeit) $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ der beiden Kationen durch je eine VAN 'T HOFFsche Exponentialgleichung:

[1]) C. WAGNER, Ann. Physik (5) **3**, 629. 1929.

a) $\varkappa_1 = A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}}$, (2a) b) $\varkappa_2 = A_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}}$ (2b)

darstellen lässt, worin E_1 und E_2 die sogenannten Ablösungsarbeiten der Kationen 1 und 2 bedeuten. Die Gesamtleitfähigkeit $\varkappa$ des Mischkristalls wird dann durch folgenden Ausdruck wiedergegeben[1]):

$$\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2 = A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} + A_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}}. \quad (3)$$

Daraus folgt für die Überführungszahlen der beiden Kationen:

a) $n_1 = \frac{\varkappa_1}{\varkappa} = \frac{A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}}}{\varkappa}$; (4a) b) $n_2 = \frac{\varkappa_2}{\varkappa} = \frac{A_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}}}{\varkappa}$. (4b)

Speziell für die Temperaturen T_1 und T_2 gelten folgende Gleichungen:

a) $n_1^{T_1} = \frac{A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT_1}}}{\varkappa_{T_1}}$; (5a) b) $n_2^{T_1} = \frac{A_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT_1}}}{\varkappa_{T_1}}$. (5b)

a) $n_1^{T_2} = \frac{A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT_2}}}{\varkappa_{T_2}}$; (6a) b) $n_2^{T_2} = \frac{A_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT_2}}}{\varkappa_{T_2}}$. (6b)

Aus den Gleichungen (5a), (5b), (6a) und (6b) folgt eine Beziehung zwischen der Differenz der Ablösungsarbeiten der Kationen (E_1-E_2) und ihren Überführungszahlen:

$$\frac{n_1^{T_1} \cdot n_2^{T_2}}{n_2^{T_1} \cdot n_1^{T_2}} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}}, \quad (7)$$

aus der bei Kenntnis der Überführungszahlen der Ionen des Mischkristalls bei zwei Temperaturen T_1 und T_2 die Differenz der Ablösungsarbeiten (E_1-E_2) berechnet werden kann. Wird jetzt die durch die Definition der beiden Grössen nahegelegte Annahme gemacht, dass „elementare Überführungswärmen" (E^*) und Ablösungsarbeiten (E) der Ionen identische Grössen sind, so erhält man schliesslich durch Einführung des aus Gleichung (7) folgenden Wertes für (E_1-E_2) an Stelle von $(E_1^*-E_2^*)$ in Gleichung (1) einen Ausdruck, der den thermolytischen Konzentrationseffekt aus den Überführungszahlen zu berechnen gestattet. Indem wir in Gleichung (1) den Differentialquotienten durch den Differenzenquotienten ersetzen, folgt:

$$\frac{\Delta x_2}{\Delta T} = \frac{x_1 \cdot x_2 \cdot \ln \frac{n_1^{T_1} \cdot n_2^{T_2}}{n_2^{T_1} \cdot n_1^{T_2}}}{T_1 - T_2}. \quad (8)$$

[1]) Vgl. A. Smekal, Z. techn. Physik **8**, 561. 1927. Z. Elektrochem. **34**, 372. 1928.

Wie man sieht, ist formal zur Berechnung nur die Kenntnis der Überführungszahlen bei den Temperaturen T_1 und T_2 erforderlich. Tatsächlich ist aber zur Prüfung der Gleichung die Bestimmung auch der Leitfähigkeit der Mischkristalle nicht zu umgehen, da die bei der Ableitung der Gleichung vorausgesetzte Gültigkeit von Gleichung (3) sichergestellt werden muss. Man erhält so weiterhin die Möglichkeit, die Differenz der Ablösungsarbeiten statt nach Gleichung (7) auch aus den Absolutwerten dieser Grössen nach Gleichung (2) bzw. (3) zu bestimmen (vgl. Tabelle 6 bis 8). Allerdings bedeutet das gegenüber der alleinigen Verwendung von Überführungszahlen nach Gleichung (7) nicht eine zweite unabhängige Berechnungsart, da die Grösse (E_1-E_2), wie sich zeigen lässt, bei gegebenen Überführungszahlen für beliebig gewählte Temperaturfunktionen von $\varkappa$, wenn diese nur formal einer einfachen VAN 'T HOFFschen Gleichung genügen, denselben Wert besitzt.

Die Prüfung der durch Gleichung (8) dargestellten quantitativen Theorie haben wir für das Mischkristallsystem $CuBr-AgBr$ durchgeführt. Dazu waren folgende Untersuchungen erforderlich: I. Aufnahme des Zustandsdiagramms. II. Bestimmung des L.S.-Effekts. III. Bestimmung der Überführungszahlen. IV. Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit. Zur Kontrolle der Leitfähigkeitsmessungen wurden V. einige Diffusionsmessungen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Arbeit sind für das Gebiet der nichtisothermen Systeme von besonderer Bedeutung insofern, als es hier über die rein thermodynamische Behandlungsweise hinaus gelungen ist, den sonst vorwiegend in wässerigen Lösungen untersuchten Konzentrationseffekt quantitativ auf experimentell messbare physikalische Konstanten isothermer fester Systeme zurückzuführen.

II. Das Zustandsdiagramm des Salzpaares $CuBr-AgBr$.

Nach Untersuchungen von C. TUBANDT und J. GEILER[1]) ist das Kupferbromür trimorph. Der Schmelzpunkt liegt bei 491°, die beiden Umwandlungspunkte bei 470° und 391° C. Da die Umwandlung der α- in die β-Phase nur von einer geringen Wärmetönung begleitet ist, ist der erste Umwandlungspunkt bei 470° C von einer Anzahl von Beobachtern auf thermischem Wege nicht gefunden worden. Bei der Anwendung grösserer Substanzmengen (60 g) ist er ebenso wie die

---

[1]) C. TUBANDT und J. GEILER in C. TUBANDT, Handbuch der Experimentalphysik **12**, I. 1932. J. GEILER, Diss., Halle 1928, hier auch Angaben über die Herstellung von reinem *CuBr*.

übrigen Fixpunkte leicht zu beobachten. Schmelzpunkt und Umwandlungspunkte treten auch auf der Leitfähigkeit—Temperatur-Kurve auf das schärfste hervor[1]). Das γ-*CuBr* kristallisiert kubisch flächenzentriert, es gehört dem Zinkblendetypus an[2]). — Vom Silberbromid ist nur eine kubische Modifikation bekannt, die dem Natriumchloridtypus angehört[3]). Der Schmelzpunkt liegt bei 422° C. Die Leitfähigkeit ist von C. Tubandt und E. Lorenz[4]) gemessen worden.

Über die Mischbarkeit der beiden Salze liegen nur wenige Angaben vor. Reichel[5]) fand bei der Kristallisation von Silberbromid in kupferbromürhaltiger Lösung in diesem kein Kupfer, während in Kupferbromür, das aus silberbromidhaltiger Lösung kristallisierte, ein geringer Silbergehalt nachzuweisen war. Bei gewöhnlicher Temperatur ist danach eine nur geringe einseitige Löslichkeit von *AgBr* in *CuBr* anzunehmen.

Barth und Lunde[6]) konnten bei röntgenographischen Untersuchungen an Gemischen, die durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Verhältnis von 25, 50 und 75 Gewichtsproz. hergestellt waren, bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Mischbarkeit der beiden Salze feststellen. Dagegen folgt für höhere Temperaturen (245° C) aus Diffusionsmessungen von Tubandt und Mitarbeitern[7]), dass auf beiden Seiten eine zumindest begrenzte Mischbarkeit vorhanden sein muss, da die Diffusion der beiden Salze ineinander zum vollständigen Konzentrationsausgleich führt.

Da wir im Verlauf unserer Untersuchungen verhältnismässig grosse Mengen von Salzgemischen durch Zusammenschmelzen der Komponenten herstellen mussten, haben wir diese Gelegenheit benutzt, durch Aufnahme der Erhitzungs- und Abkühlungskurven näheren Einblick in das Verhalten der beiden Salze zueinander zu gewinnen. Der leichten Oxydierbarkeit des *CuBr* wegen musste die Durchführung der thermischen Analyse im Hochvakuum vorgenommen werden. Für die Aufnahme der Substanz wurde ein weites Glasrohr verwendet, das durch eine Glaskappe mit einem bis fast zum Boden des Rohres reichenden

---

[1]) C. Tubandt und J. Geiler, loc. cit. [2]) R. W. G. Wyckoff und E. W. Posnjak, J. Am. chem. Soc. **44**, 30. 1922. W. T. Davey, Physic. Rev. **19**, 248. 1922. [3]) W. P. Davey, Physic Rev. **19**, 248. 1922; R. B. Wilsey, Phil. Mag. **42**, 262. 1921; **46**, 487. 1923. [4]) C. Tubandt und E. Lorenz, Z. physikal. Ch. **87**, 513. 1914. [5]) E. Reichel, Monatsh. Ch. **46**, 355. 1925. [6]) T. Barth und G. Lunde, Z. physikal. Ch. **122**, 293. 1926. [7]) C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, Z. anorg. Ch. **177**, 253. 1928.

eingeschmolzenen Thermoelementschutzrohr vakuumdicht abgeschlossen werden konnte. Die Dimensionen des Gefässes waren so gewählt, dass etwa 70 g Substanz auf einmal geschmolzen werden konnten. — Zur Aufnahme der Temperatur—Zeit-Kurve stand ein Sechsfarbenschreiber von Siemens & Halske zur Verfügung, der eine automatische Registrierung gestattete. Die Drähte des Thermoelements wurden mit den je sechs gleichpoligen Kontakten des Farbenschreibers verbunden, so dass alle 20 Sekunden ein Temperaturpunkt registriert wurde. Die Verwendbarkeit des Farbenschreibers für diesen Zweck war vorher durch die Bestimmung von Schmelz- und Umwandlungspunkten einiger anderer Substanzen geprüft worden. Für das reine *CuBr* z. B. fanden wir auf diesem Wege den Schmelzpunkt bei 492°, den zweiten Umwandlungspunkt bei 386°, beides in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Tubandt und Geiler[1]) (491° und 391° C nach Leitfähigkeitsmessungen, 487° und 384° C nach thermischen Messungen). Die $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlung (470° C) war auf den registrierten Kurven nicht zu erkennen.

Auch auf den Kurven der Mischkristalle treten Schmelz- und Erstarrungspunkt sowie auch der Beginn der der $\beta \rightleftarrows \gamma$-Umwandlung des *CuBr* entsprechenden Umwandlungszone scharf hervor. Die der $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlung des *CuBr* entsprechende Umwandlung war merkwürdigerweise bei den Gemischen mit 70 und 50 Mol% *CuBr*, wenn auch nur schwach, noch angedeutet, während sie auf den Kurven des *CuBr*-reicheren Gemisches mit 90 Mol% *CuBr* sowie des reinen *CuBr* vollkommen unterdrückt wurde. Eine genauere Festlegung von Beginn und Ende der $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlung war aber auch bei den genannten Konzentrationen weder nach der Registriermethode, noch bei in üblicher Weise durch Einzelablesung der Temperaturen erhaltenen Kurven möglich. Auch die untere Grenze der zweiten ($\beta \rightleftarrows \gamma$)-Umwandlungszone war nur bei den *CuBr*-reichen Gemischen von 70 und 90 Mol% *CuBr* feststellbar.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse wurden durch die weiter unten zu beschreibenden Leitfähigkeitsmessungen kontrolliert und vervollständigt. Die nach beiden Methoden erhaltenen Daten zeigen (vgl. die Zusammenstellung in Tabelle 1) gute Übereinstimmung. Sie ergeben das in Fig. 2 dargestellte Zustandsdiagramm, aus dem hervorgeht, dass die beiden Salze bei der Erstarrung aus dem Schmelzfluss

[1]) C. Tubandt und J. Geiler, loc. cit.

Tabelle 1.
Daten zum Zustandsdiagramm des Salzpaares *CuBr—AgBr*.

	10 Mol % *AgBr*	30 Mol % *AgBr*	50 Mol % *AgBr*	65 Mol % *AgBr*	80 Mol % *AgBr*	90 Mol % *AgBr*
a) Thermische Analyse.						
Beginn d. Erstarrung °C	454	373	339	350	377	404
Ende der „ °C	441	364	332	341	362	386
Beginn der 1. Umw. °C	—	—	315	—	—	—
Ende „ 1. „ °C	—	—	—	—	—	—
Beginn „ 2. „ °C	352	296	264	242	233	223
Ende „ 2. „ °C	337	—	—	—	—	—
b) Leitfähigkeitsmessungen.						
Beginn d. Erstarrung °C	452	357	338	352	378	404
Ende der „ °C	437	350	332	341	357	382
Beginn der 1. Umw. °C	402	321	322	—	—	—
Ende „ 1. „ °C	377	—	310	—	—	—
Beginn „ 2. „ °C	352	302	272	230	225	222
Ende „ 2. „ °C	333	272	230	—	—	—

eine kontinuierliche Reihe von α-Mischkristallen bilden, deren Schmelzpunktskurve ein Minimum bei einer Konzentration von etwa 50 Mol % besitzt. Auch das β-*CuBr* ist allem Anschein nach weitgehend mit *AgBr* mischbar, doch kann der Verlauf der Umwandlungszone im einzelnen nicht angegeben werden. Sicher festgelegt ist nach beiden Methoden, wenn auch zahlenmässig etwas verschieden, bis zu 90 Mol % *AgBr* die obere Temperaturgrenze der Umwandlungszone, die der $\beta \rightleftarrows \gamma$-Umwandlung des *CuBr* entspricht. Für die untere Temperaturgrenze dieser Zone (abgesehen von Gemischen mit 10, 30 und 50 Mol % *AgBr*) sowie für Entmischungsvorgänge, die nach den erwähnten Beobachtungen anderer Autoren bei tieferen Temperaturen zu erwarten sind, liefern beide Methoden keine Anhaltspunkte. Vielleicht sind einige bei den Leitfähigkeitsisothermen zu beobachtende Unstetigkeiten (siehe weiter unten Fig. 12) als solche aufzufassen.

III. Der Ludwig-Soret-Effekt in *CuBr—AgBr*-Mischkristallen.

Zur Bestimmung der thermolytischen Konzentrationseffekte bedienten wir uns wie bei den vorhergehenden Arbeiten[1]) des von Tubandt und Mitarbeitern in vielfachen Variationen zur Untersuchung

[1]) H. Reinhold, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 137. 1929. Z. Elektrochem. **35**, 617. 1929.

fester Stoffe angewandten Wägeverfahrens. Etwa fünf bis sechs gewogene Presskörper des durch Schmelzen im Hochvakuum hergestellten Salzgemisches wurden in einem in Fig. 1 abgebildeten vakuumdicht abschliessbaren Glasrohr mit Hilfe einer Schraubenspindel zusammengepresst und in ein Temperaturgefälle gebracht. Zur Messung der Temperaturen an den Enden des Systems dienten zwei durch angeschmolzene Rohre T_1 und T_2 eingeführte Thermoelemente, deren Lötstellen in die Kerben zweier nur durch dünne Glimmerblättchen von den Salzzylindern getrennter Messingklötzchen B_1 und B_2 eingelegt wurden. Durch die Rohre S_1 und S_2 wurde gereinigter Stickstoff zu- und abgeleitet; alle anderen Öffnungen des Gefässes waren mit Picein abgedichtet[1]). Acht in dieser Weise mit Mischkristallen beschickte Gefässe wurden in ebensoviele Durchbohrungen eines elektrisch geheizten und nach aussen thermisch gut isolierten Aluminiumblocks soweit eingeführt, bis das gewünschte Temperaturgefälle erreicht war. Zur Erleichterung der Temperaturregulierung konnten weitere Messingblöcke (B_3) wechselnder Länge zwischen Mischkristallsystem und Spindel eingeschoben werden, so dass die Temperaturdifferenz an den Enden des 3 bis 4 cm hohen Systems im Temperaturbereich von 150° bis 350° innerhalb etwa 60° bis 100° variiert werden konnte. Mit Hilfe eines Temperaturreglers wurde die Temperatur*differenz* während der erforderlichen Versuchsdauer von mehreren Wochen oder Monaten auf ±1° konstant gehalten, während die Temperaturen selbst um etwa 3° um den Mittelwert schwankten. Je sechs der insgesamt sechszehn miteinander und mit einem geeichten Thermoelement verglichenen Kupfer—Konstantan-Thermoelemente wurden in täglichem Wechsel durch den automatisch registrierenden Sechsfarbenschreiber kontrolliert, aus dessen Angaben durch graphische Integration sehr genaue zeitliche Mittelwerte der Temperaturen ermittelt werden konnten. Die Versuchsdauer wurde

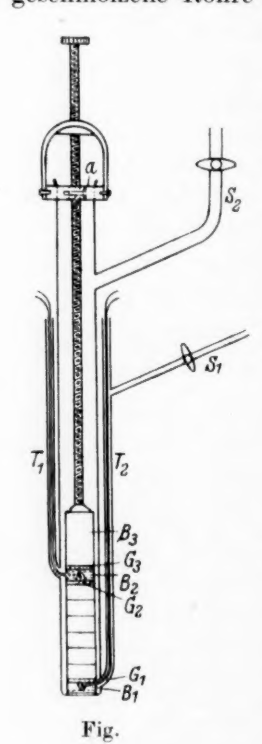


Fig.

[1]) Die Öffnung *a* des Gefässes wurde hierzu durch eine auf der Spindel verschiebbare kreisförmige Metallplatte, auf die Picein aufgegossen wurde, verschlossen.

entsprechend der mit der Temperatur und der Konzentration der Mischkristalle wechselnden Diffusionsgeschwindigkeit variiert. Bei Temperaturen oberhalb 200° C genügten zur Erreichung des stationären Zustands 2 bis 3 Wochen, bei tieferen Temperaturen waren hierzu 2 bis 3 Monate erforderlich. Die Versuche wurden erst dann abgebrochen, wenn durch Stichproben festgestellt war, dass nach weiterem 8- bis 10tägigem Erhitzen keine Gewichts- bzw. Konzentrationsänderungen mehr eintraten.

Tabelle 2. Thermolyse von $CuBr-AgBr$-Mischkristallen. 80 Mol% $AgBr$. Versuchsdauer 40 Tage.

Temp. °C	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Gewichtsänderung	Zusammensetzung nach dem Versuch Mol% $AgBr$	Konzentrationsänderung Mol% $AgBr$
[210]					
214	1·6270	1·6639	+ 0·0369	88·92	+ 8·92
224	2·3531	2·3774	+ 0·0243	84·16	+ 4·16
236	2·3790	2·3793	+ 0·0003	80·04	+ 0·04
249	3·0190	3·0023	− 0·0167	77·76	− 2·24
263	2·6286	2·6063	− 0·0223	76·56	− 3·44
275	2·2196	2·1971	− 0·0225	75·84	− 4·16
[280]					

Die Konzentrationsänderungen der einzelnen Mischkristallzylinder wurden in bekannter Weise[1]) aus ihren Gewichtsänderungen berechnet. Gewichtszunahme bedeutet Ersatz der $Cu^{\cdot}$-Ionen durch $Ag^{\cdot}$-Ionen, Gewichtsabnahme ist durch den umgekehrten Vorgang veranlasst. Aus dem Vorzeichen der Gewichtsänderung kann daher die Richtung der thermolytischen Ionenwanderung ohne weiteres abgeleitet werden. In Tabelle 2 ist ein Versuch aufgeführt, der die zur Berechnung der Konzentrationsverschiebungen erforderlichen Daten erkennen lässt. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse aller übrigen Versuche. Gewöhnlich wurde von homogenen Mischkristallen ausgegangen, deren Anfangskonzentration am Kopf der Tabellen angegeben ist; natürlich stellen sich aber auch dann definierte Endkonzentrationen ein, wenn die zu den Versuchen verwendeten Einzelzylinder, wie es in Versuch 22 und 23 der Fall ist, voneinander verschiedene beliebige Ausgangskonzentrationen besitzen. Bezüglich der in den

[1]) Vgl. C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, Z. anorg. Ch. **177**, 253. 1928. C. Tubandt und H. Reinhold, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 291. 1929. Die Anwendbarkeit des Wägungsverfahrens wurde mehrfach elektroanalytisch kontrolliert.

Tabelle 3. Ludwig-Soret-Effekt in *CuBr — AgBr*-Mischkristallen.

										ΔT °C	Δx_2	Tage
90 Mol% *AgBr*												
1	Temp.	[244]	248	258	268	283	298	308	[313]	60	6·18	20
	Mol%		93·83	92·27	90·72	89·08	87·93	87·65				
2	Temp.	[231]	234	246	261	276	294	307	[311]	73	7·78	20
	Mol%		94·98	92·78	90·51	88·88	87·76	87·20				
3	Temp.	[151]	155	162	169	176	182	—	[186]	27	3·15	90
	Mol%		86·91	92·08	91·26	90·36	90·96	—				
4	Temp.	[141]	144	151	158	164	172	—	[176]	28	6·42	90
	Mol%		84·62	90·42	92·25	91·40	91·04	—				
80 Mol% *AgBr*												
5	Temp.	[214]	223	239	257	274	290	—	[298]	67	9·89	40
	Mol%		86·61	81·09	78·40	77·24	76·72	—				
6	Temp.	[210]	214	224	235	249	263	275	[280]	61	13·08	40
	Mol%		88·92	84·16	80·04	77·76	76·56	75·84				
7	Temp.	[224]	229	241	254	269	286	304	[313]	75	13·59	20
	Mol%		89·33	84·35	80·45	79·44	75·42	75·74				
8	Temp.	[208]	215	232	250	266	283	302	[313]	86	13·08	20
	Mol%		89·26	83·17	79·35	77·52	76·74	76·18				
9	Temp.	[151]	155	166	174	180	186	—	[190]	30	6·48	90
	Mol%		74·44	78·64	80·48	81·52	83·92	—				
65 Mol% *AgBr*												
10	Temp.	[210]	217	231	247	265	281	—	[288]	64	7·64	40
	Mol%		70·37	65·64	63·96	63·18	62·73	—				
11	Temp.	[184]	190	203	221	246	271	290	[299]	100	10·92	40
	Mol%		72·93	67·74	65·07	63·61	62·79	62·01				
12	Temp.	[141]	147	160	176	190	200	—	[206]	53	7·00	90
	Mol%		62·47	64·29	14·42	65·59	69·47	—				
50 Mol% *AgBr*												
13	Temp.	[204]	211	226	246	266	282	297	[304]	86	18·34	40
	Mol%		33·65	53·29	53·10	52·75	52·45	51·99				
14	Temp.	[239]	245	256	269	283	294	304	[309]	59	6·81	40
	Mol%		43·5	51·54	51·65	51·26	50·95	50·31				
15	Temp.	[145]	149	158	171	192	—	—	[206]	43	2·55	90
	Mol%		48·3	49·3	49·65	50·85	—	—				
30 Mol% *AgBr*												
16	Temp.	195	201	214	230	253	276	293	[301]	93	32·85	40
	Mol%		10·92	13·17	16·62	41·55	43·89	43·77				
17	Temp.	202	211	227	247	266	281	295	[301]	84	30·45	40
	Mol%		10·44	13·10	36·78	42·12	41·34	40·89				
18	Temp.	165	168	176	186	195	203	—	[206]	35	0·99	90
	Mol%		29·49	29·76	29·73	30·66	30·48	—				
10 Mol% *AgBr*												
19	Temp.	261	268	281	292	306	—	—	[315]	38	1·10	20
	Mol%		9·24	9·83	10·77	10·34	—	—				
20	Temp.	244	256	272	283	302	—	—	317	46	2·91	20
	Mol%		8·3	9·86	10·79	11·21	—	—				
21	Temp.	164	167	175	184	198	—	—	[207]	31	0·82	90
	Mol%		9·31	10·08	10·20	10·13	—	—				

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Ausgangskonzentration siehe Mol%*) $\varDelta T = 101°$; $\varDelta \varkappa_2 = 9{\cdot}13$ Mol%; 40 Tage												
22	Temp.	[188]	194	205	216	237	249	261	272	283	295	[300]
	Mol%		95·94	94·00	92·33	89·62	88·57	87·74	87·49	86·98	86·81	
	Mol%*)		91·04	91·40	92·25	84·62	86·91	92·08	91·26	90·36	90·06	
Ausgangskonzentration siehe Mol%*) $\varDelta T = 92°$; $\varDelta \varkappa_2 = 20{\cdot}18$ Mol%; 40 Tage												
23	Temp.	[194]	200	212	223	230	238	246	255	273	292	[298]
	Mol%		86·37	77·46	73·46	71·44	70·19	68·90	68·35	67·56	66·19	
	Mol%*)		77·44	78·64	80·48	81·52	83·92	69·47	65·59	64·37	62·47	

Tabellen angegebenen Temperaturen ist folgendes zu bemerken: Experimentell gemessen sind lediglich die in den Tabellen eingeklammerten Temperaturen an den Enden der einzelnen Systeme. Um die Temperaturen in der Mitte der einzelnen Mischkristallzylinder, auf die ja die erhaltenen mittleren Konzentrationen bezogen werden müssen, zu ermitteln, wurde die vorläufige Annahme gemacht, dass das sich einstellende Temperaturgefälle in den Mischkristallen eine lineare Funktion der Höhe bzw. des dieser proportionalen Gewichts der einzelnen Zylinder darstellt. Die unter dieser nicht streng zutreffenden Voraussetzung (siehe Seite 28) graphisch ermittelten Temperaturen sind als die mittleren Temperaturen über die mittleren Konzentrationen der Zylinder in die Tabellen eingetragen. Die Darstellung sämtlicher Versuchsdaten (mittlere Konzentration als Funktion der mittleren Temperatur) im Zustandsdiagramm (Fig. 2) des Salzpaares gestattet einen Überblick über das gesamte Versuchsmaterial.

Wie nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten war (siehe Abschn. I), ist der L.S.-Effekt auch in den $CuBr-AgBr$-Mischkristallen verhältnismässig gering, wenn die Temperaturen so eingestellt werden, dass sämtliche Teile des Systems in gleicher Phase, sei es als Hochtemperatur- (vgl. z. B. Versuch 1 und 2) oder als Tieftemperaturmodifikation (vgl. Versuch 15, 18, 19, 20 und 21) vorliegen. Sehr viel grössere Effekte treten dagegen, wie bei den $CuJ-AgJ$-Mischkristallen[1]) auf, wenn das Temperaturgebiet so gewählt wird, dass es das Umwandlungsgebiet umfasst. Besonders deutlich macht sich das Vorhandensein der Umwandlungszone durch scharfe Richtungsänderungen der Konzentrations-Temperatur-Kurven bei den $CuBr$-reichen Mischkristallen bemerkbar (vgl. Versuch 13, 14, 16 und 17), während ihre Wirksamkeit bei den $CuBr$-armen Mischkristallen stärker zurück-

[1]) H. Reinhold, Z. Elektrochem. **35**, 617. 1929.

tritt. Die Kurven der Mischkristalle mit 90 und 80 Mol% *AgBr* unterscheiden sich im Gebiet der Umwandlungszone überhaupt nicht mehr merklich von denen einphasiger Systeme.

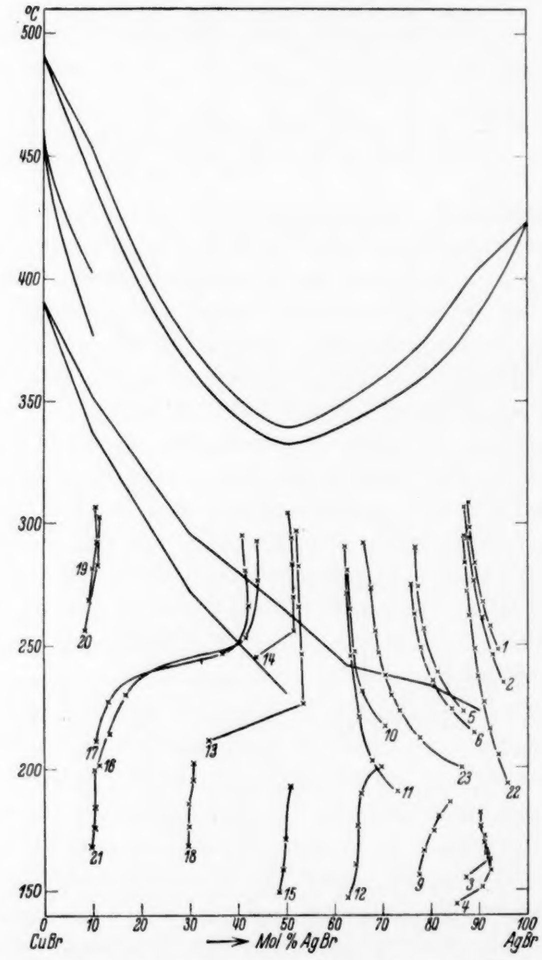


Fig. 2. ×——× = Konzentrations-Temperaturkurven des L.S.-Effekts. Die Ziffern 1 bis 23 beziehen sich auf die entsprechenden Ziffern der Tabelle 3.

Das für die Prüfung der Beziehung zwischen L.S.-Effekt und Ionenbeweglichkeit wichtigste Ergebnis der thermolytischen Untersuchungen ist die Feststellung, dass im Gegensatz zu allen anderen bisher untersuchten Mischkristallsystemen ($CuJ-AgJ$, Cu_2S-Ag_2S,

Cu_2Se-Ag_2Se, Cu_2Te-Ag_2Te) die Richtung der thermolytischen Ionenwanderung sich umkehrt, wenn man von *AgBr*-armen zu *AgBr*-reichen Mischkristallen übergeht bzw. wenn das Gebiet des Temperaturgefälles variiert wird. Wie Fig. 2 erkennen lässt, führt die thermolytische Ionenwanderung, wenn wir zunächst die Verhältnisse oberhalb etwa 200° ins Auge fassen, im Gebiet der Hochtemperaturmodifikation bei allen Konzentrationen, im Gebiet der Tieftemperaturmodifikation nur bei Mischkristallen mit mehr als 50 Molproz. *AgBr* zu einer Anreicherung an *AgBr* in den auf tieferen Temperaturen befindlichen Teilen des thermolytischen Systems. In Mischkristallen mit weniger als 50 Mol% *AgBr* dagegen findet bei Temperaturen unterhalb der Umwandlungszone eine Anreicherung an *AgBr* in den auf höheren Temperaturen befindlichen Mischkristallteilen statt. Eine weitere Umkehrung der Wanderungsrichtung der Ionen ist festzustellen, wenn man die Kurven *AgBr*-reicherer Mischkristalle oberhalb und unterhalb etwa 200° C miteinander vergleicht. Es ist danach, wenn die oben angegebenen Regeln (vgl. Abschn. I) für das System *CuBr—AgBr* Gültigkeit besitzen, zu erwarten, dass in den entsprechenden Konzentrations- und Temperaturgebieten auch der Temperaturkoeffizient der Überführungszahlen in ganz analoger Weise sein Vorzeichen wechselt. Das wird durch die im nächsten Abschnitt mitgeteilten Überführungsmessungen vollkommen bestätigt.

IV. Bestimmung der Überführungszahlen.

Silberbromid ist nach C. Tubandt[1]) ein rein elektrolytisch leitender Kationenleiter. Auch das Kupferbromür[2]) leitet in allen drei Modifikationen rein elektrolytisch, in der unterhalb 391° C beständigen γ-Modifikation jedoch nur dann, wenn die Messungen an reinstem Material im Hochvakuum durchgeführt werden. Bei Zutritt geringster Spuren von Luft oder Brom tritt zu der durch $Cu^{\cdot}$-Ionen besorgten elektrolytischen Leitung unter gleichzeitig starker Steigerung der spezifischen Leitfähigkeit metallische Leitfähigkeit hinzu. Da Leitfähigkeit (vgl. Abschn. V) und Leitungsart der *CuBr—AgBr*-Mischkristalle gleichfalls, wenn auch weniger stark, durch Zutritt von Luftsauerstoff beeinflusst werden, mussten die Überführungsmessungen im Hochvakuum durchgeführt werden. Wir bedienten uns dazu, wieder unter

[1]) C. Tubandt und E. Lorenz, Z. physikal. Ch. **87**, 513. 1914. C. Tubandt und S. Eggert, Z. anorg. Ch. **110**, 196. 1920. [2]) C. Tubandt, Handbuch der Experimentalphysik **12**, I. 1932; J. Geiler, Diss., Halle 1928.

Verwendung gepresster Zylinder, der TUBANDTschen Überführungsmethode[1]). Zur Vermeidung kathodischer Metallbrückenbildung wurde wie üblich α-AgJ als „Schutzelektrolyt" benutzt, wobei gleichzeitig zur Vermeidung niedrigschmelzender quaternärer Systeme die Zwischenschaltung von $AgBr$ als „Hilfselektrolyt" zwischen AgJ und Mischkristallzylinder erforderlich ist. Damit ergab sich folgende Versuchsanordnung (M = Mischkristall):

Pt-Kathode | AgJ I | AgJ II | AgJ III | $AgBr$ I | $AgBr$ II | $AgBr$ III | M I | M II | M III | M IV | Ag-Anode.

Um Störungen des Versuchsverlaufs durch Diffusion zwischen $AgBr$ und den Mischkristallen auszuschalten, musste die Erhitzungsdauer möglichst kurz bemessen werden. Zu diesem Zweck wurde der bereits heisse Ofen erst unmittelbar vor Beginn der Elektrolyse über das das Überführungssystem enthaltende durch mehrstündiges Pumpen bereits evakuierte Glasgefäss geschoben, sodass schon etwa 30 Minuten nach Beginn der Erhitzung mit der Elektrolyse begonnen werden konnte. Aus dem gleichen Grunde wurde eine möglichst hohe Stromdichte (40 bis 150 mA/cm²) angewandt und dafür Sorge getragen, dass nach Beendigung der Versuche die Abkühlung möglichst rasch erfolgte. Während der ganzen Versuchsdauer blieb das Überführungsgefäss unter dauernder Kontrolle des Vakuums an die Hochvakuumapparatur angeschlossen. Dass die getroffenen Massnahmen ausreichend waren, zeigt die Gewichtskonstanz eines der mittleren Mischkristallzylinder an. Versuche, bei denen diese eine durch Diffusion hervorgerufene Gewichtsänderung aufwiesen, wurden verworfen.

Die Berechnung der Überführungszahlen beruht auf der Feststellung der durch die elektrolytische Zu- bzw. Abwanderung der $Cu^{\cdot}$- und $Ag^{\cdot}$-Ionen hervorgerufenen Gewichtsänderungen der durch den gewichtskonstanten Mittelzylinder voneinander getrennten Kathoden- bzw. Anodenräume des Systems. Ist a die Gewichtsmenge der vom Strom überführten $Ag^{\cdot}$-Ionen, b die der $Cu^{\cdot}$-Ionen, d die Gewichtsänderung des Kathoden- bzw. Anodenteils, so gilt:

$$a + b = d. \tag{9}$$

Ist weiter k die der angewandten Strommenge äquivalente, mit dem Silbergewichtscoulometer gemessene Silbermenge, so dass die Beziehung gilt:

$$a + b \cdot \frac{Ag}{Cu} = k, \tag{10}$$

[1]) C. TUBANDT, loc. cit.

Tabelle 4.

	Nr. 1: 30 Mol% *AgBr* 200° C 100 mA						Nr. 2: 50 Mol% *AgBr* 200° C 150 mA			
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Gewichtsänderung unkorr.	Korrektur	Gewichtsänderung korrigiert		Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Gewichtsänderung	
Pt-Kathode . .	0·4414	0·4414	0·0000	—	0·0000		0·4414	0·4414	0·0000	
AgJ-Zyl. I . . .	1·4930	1·6051	+ 0·1121	—	+ 0·1121		1·4729	1·5927	+ 0·1198	
AgJ-Zyl. II . .	1·1423	1·1423	0·0000	—	0·0000		1·5007	1·5007	0·0000	
AgJ-Zyl. III . . *AgBr*-Zyl. I . .	2·4509	2·4507	− 0·0002	—	− 0·0002	+ 0·0893	2·0891	2·0829	− 0·0062	+ 0·0956
AgBr-Zyl. II .	1·9676	1·9636	− 0·0040	—	− 0·0040		1·4658	1·4576	− 0·0082	
AgBr-Zyl. III .	1·9132	1·8820	− 0·0312	—	− 0·0312		0·6695	0·6512	− 0·0183	
M I	1·4882	1·5004	+ 0·0122	+ 0·0004	+ 0·0126		1·5392	1·5477	+ 0·0085	
M II	1·4813	1·4813	0·0000	+ 0·0004	+ 0·0004		1·6966	1·6965	− 0·0001	
M III	1·6087	1·6087	0·0000	+ 0·0004	+ 0·0004	− 0·0892	1·2292	1·2291	− 0·0001	− 0·0956
M IV	1·2767	1·2984	+ 0·0217	+ 0·0003	+ 0·0220		1·3414	1·3658	+ 0·0244	
Ag-Anode . . .	2·0277	1·9156	− 0·1121	—	− 0·1121		2·1176	1·9978	− 0·1198	
Gesamtgewicht	17·2910	17·2895	− 0·0015	—	—	—	15·5634	15·5634	—	—
Ag im Coulometer	—	—	—	—	0·1123	—	—	—	0·1197	—

Nr. 1: $n_{Ag^{\cdot}} = 0·505$ $n_{Cu^{\cdot}} = 0·495$

Nr. 2: $n_{Ag^{\cdot}} = 0·508$ $n_{Cu^{\cdot}} = 0·492$

so berechnen sich die Überführungszahlen zu:

$$n_{Ag^\cdot} = \frac{a}{k} \quad \text{und} \quad n_{Cu^\cdot} = \frac{b}{k} = 1 - \frac{a}{k}\,. \tag{11}$$

Die Anwendung dieser Berechnungsart setzt voraus, dass die Mischkristalle rein elektrolytisch leiten. Wie der Vergleich der Gewichtsabnahme der Silberanode mit dem Gewicht des Coulometersilbers zeigt (vgl. Tabelle 4), ist das bei den Mischkristallen mit 30 und 50 Mol %, und ebenso auch, wie wir der Raumersparnis halber nicht näher belegen, mit 65, 80 und 90 Mol % *AgBr* der Fall. Die durch Versuchsfehler bedingten Abweichungen beider Werte betragen nur einige Zehntel Prozent. Erst bei Mischkristallen mit 90 Mol % *CuBr* war die wegen der Diffusionsfähigkeit des Systems eingeschränkte Erhitzungsdauer vor Beginn der Elektrolyse trotz dauernden Abpumpens nicht mehr ausreichend, um das Auftreten von Elektronenleitung zu verhindern. Die dadurch bedingten Störungen veranlassten uns dazu, auf die weitere Untersuchung dieser Mischkristalle zu verzichten.

Die Bestimmung der Überführungszahlen von Mischkristallen der eben genannten Konzentrationen wurden bei 170°, 200°, 250° und 290° C durchgeführt. Als Beispiel führen wir in Tabelle 4 zwei Versuche an, die zwar die während der Versuchsdauer eingetretene Diffusion erkennen lassen (vgl. die Gewichtsabnahme des *AgBr*-Zylinder I und II sowie die Gewichtszunahme von *M* I), zugleich aber auch noch durch die Gewichtskonstanz der Mittelzylinder *M* II und *M* III an zeigen, dass dadurch die Bestimmung der Überführungszahlen nicht beeinträchtigt wird. Trotz der nach Möglichkeit eingeschränkten Erhitzungsdauer liess es sich nicht vollständig vermeiden, dass das *CuBr* besonders bei höheren Temperaturen teilweise sublimierte. Die dadurch bedingte zusätzliche Gewichtsänderung, die durch Feststellung der Gewichtsabnahme des Gesamtsystems genau zu ermitteln ist, betrug jedoch selten mehr als 2 mg. Wir schalteten den dadurch bedingten Fehler nach Möglichkeit aus, indem wir den Sublimationsverlust auf die Mischkristallzylinder im Verhältnis ihrer Gewichte verteilten und diesen zuzählten[1]) (vgl. Gewichtsänderung korrigiert in Tabelle 4, Nr. 1).

Die Zusammenstellung sämtlicher Versuchsergebnisse zeigt Tabelle 5. Es geht daraus hervor, dass sich die Überführungszahlen

[1]) Vgl. C. Tubandt, H. Reinhold und G. Liebold, Z. anorg. Ch. **197**, 225. 1931.

Tabelle 5.

Überführungszahlen der *CuBr*—*AgBr*-Mischkristalle.

Konz. Mol % *AgBr*	Temp. °C	$n_{Ag^\cdot}$	$n_{Ag^\cdot}$ Mittelwert	Konz. Mol % *AgBr*	Temp. °C	$n_{Ag^\cdot}$	$n_{Ag^\cdot}$ Mittelwert
90	320	0·694	0·694	80	290	0·653	0·640
	290	0·669	0·674		290	0·627	
	290	0·679			250	0·563	0·563
	250	0·623	0·630		200	0·532	0·530
	250	0·638			200	0·527	
	200	0·553	0·549		200	0·530	
	200	0·544			170	0·532	0·532
	170	0·574	0·574				
65	290	0·583	0·583	50	290	0·496	0·497
	250	0·541	0·540		290	0·498	
	250	0·561			250	0·500	0·503
	250	0·519			250	0·506	
	200	0·508	0·518		200	0·508	0·516
	200	0·527			200	0·525	
	170	0·544	0·533		170	0·509	0·508
	170	0·522			170	0·506	
30	290	0·443	0·439	30	200	0·505	0·493
	290	0·434			200	0·484	
	250	0·462	0·474		200	0·490	
	250	0·492			170	0·512	0·512
	250	0·467			170	0·512	

bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit qualitativ gerade so verhalten, wie es nach den Ergebnissen der thermolytischen Untersuchungen zu erwarten ist. Sieht man zunächst von den Werten für 170° ab, so findet man bei Konzentrationen von mehr als 50 Mol % *AgBr* eine Zunahme von $n_{Ag^\cdot}$ mit steigender Temperatur. Entsprechend führt (vgl. Abschn. III) die Thermolyse im gleichen Konzentrations- und Temperaturgebiet durch Wanderung der $Ag^\cdot$-Ionen in Richtung des Temperaturgefälles und durch entgegengerichtete Wanderung der $Cu^\cdot$-Ionen zu einer Anreicherung der Mischkristalle an *AgBr* bei tieferen, zu einer Anreicherung von *CuBr* bei höheren Temperaturen, da nur auf diesem Wege, entsprechend den genannten Regeln (vgl. Abschn. I) die Konzentrationen sich so einstellen können, dass nach Erreichung des stationären Zustands überall Mischkristalle gleicher Überführungszahlen vorliegen. Bei etwa 50 Mol % sind die Überführungszahlen von der Temperatur nahezu unabhängig. Bei den *CuBr*-reicheren Mischkristallen kehrt sich das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten um. Wieder in qualitativer Übereinstimmung hiermit findet eine Umkehr auch der Wanderungsrichtung der Ionen bei der Thermolyse

statt. Zieht man schliesslich noch die Überführungszahlen bei 170° C zur Diskussion heran, so findet man auch hier die empirischen Regeln weitgehend bestätigt: Bei den *CuBr*-reicheren Mischkristallen ändern sich, auch unter Berücksichtigung der Werte für 170° C, die Überführungszahlen monoton mit der Temperatur. Demzufolge hat die thermolytische Ionenwanderung unterhalb und oberhalb 200° C die gleiche Richtung. Bei Mischkristallen mit einer Konzentration von mehr als 50 Mol % *AgBr* findet zwischen 170° und 200° C ein Vorzeichenwechsel des Temperaturkoeffizienten der Überführungszahlen statt, was bei der Thermolyse wiederum eine Umkehr der Wanderungsrichtung der Ionen in diesem Temperaturgebiet zur Folge hat. Die Feststellung dieses zweifachen Vorzeichenwechsels des Temperaturkoeffizienten der relativen Ionenbeweglichkeit, der einer zweifachen Umkehrung der Wanderungsrichtung der Ionen bei der Thermolyse entspricht, schliesst jeden Zweifel an der Gültigkeit der die beiden Grössen miteinander verknüpfenden Regeln aus. Die Prüfung der durch Gleichung (8) behaupteten quantitativen Beziehung soll jedoch erst erfolgen, nachdem im folgenden Abschnitt die Gültigkeit der vorausgesetzten Annahmen nachgewiesen worden ist.

V. Leitfähigkeitsmessungen.

Mit der Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen wurde der doppelte Zweck verfolgt, einmal die Angaben der thermischen Analyse über das Zustandsdiagramm zu kontrollieren und nach Möglichkeit zu ergänzen, vor allem aber die Anwendbarkeit der Gleichung (2) bzw. (3) auf die Leitfähigkeit der Mischkristalle zu prüfen. Wir konnten uns dabei einer Versuchsanordnung bedienen, wie sie von Tubandt und Geiler[1]) zur Untersuchung des geschmolzenen und festen *CuBr* verwendet worden ist. Das Leitfähigkeitsgefäss bestand aus einem unten verjüngten U-Rohr aus Hartglas, in dessen Schenkel die mit ihren Zuleitungsdrähten in Glaskappen eingeschmolzenen Zylinderelektroden aus Platin vakuumdicht und stabil eingesetzt wurden. Von jedem Schenkel des U-Rohres führte eine Ableitung zur Vakuumapparatur, die bei ständigem Abpumpen während der ganzen Versuchsdauer ein Vakuum von 10^{-5} mm *Hg* aufrecht zu erhalten gestattete. Nach Beschickung des U-Rohres mit dem abgewogenen und sorgfältig verriebenen Salzgemisch, die durch seitlich angebrachte, gleichfalls mit

[1]) C. Tubandt, Handbuch der Experimentalphysik 12, I. 1932. J. Geiler, Diss., Halle 1928.

Glaskappen vakuumdicht verschliessbaren Rohransätzen erfolgte, wurde das Gefäss zunächst mehrere Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei etwa 150° C evakuiert und schliesslich rasch bis

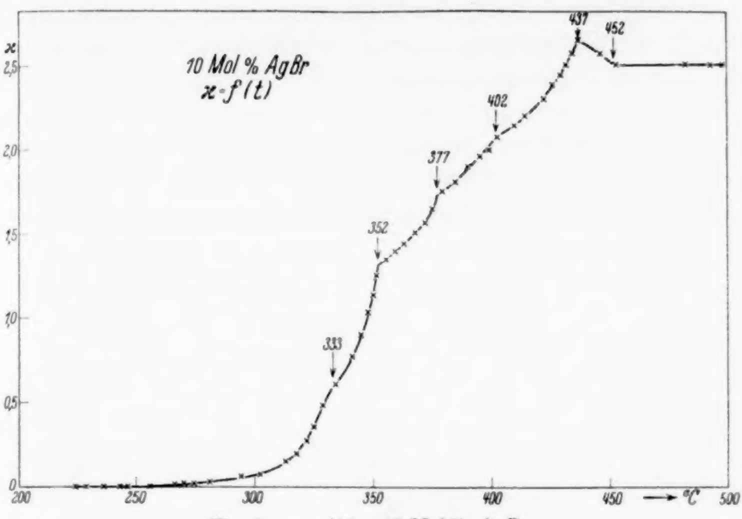


Fig. 3. $\varkappa = f(t)$. 10 Mol % *AgBr*.

auf etwa 50° bis 100° über den Schmelzpunkt erhitzt. Die Messungen wurden, um die Sublimation des *CuBr* möglichst einzuschränken, bis zum Schmelzpunkt bei ziemlich rasch fallender Temperatur vorgenommen. Nach der Erstarrung wurde in Abständen von 5° bis 10° gemessen, nachdem vorher die Temperaturen etwa 15 Minuten konstant geblieben waren. Im Gebiet der Umwandlungen wurde die Zahl der Messungen gehäuft. Bei mehrfacher Wiederholung der Messungen nach dem Wiederaufschmelzen ergaben sich Unterschiede von nur wenigen Prozenten. Da die Abweichungen aber

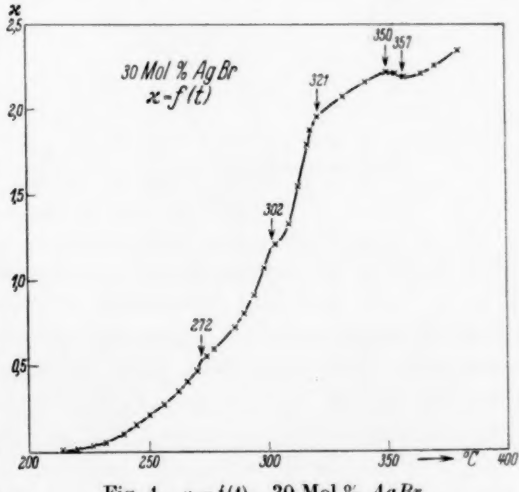


Fig. 4. $\varkappa = f(t)$. 30 Mol % *AgBr*.

infolge der zunehmenden Sublimation von *CuBr* systematisch in Richtung der Leitfähigkeit *AgBr*-reicherer Mischkristalle lagen, führen wir nur die Werte der ersten Messreihe an.

Infolge der mit sinkender Temperatur rasch abnehmenden Leitfähigkeit der Mischkristalle konnten die Messungen in dieser Anordnung bei einer Widerstandskapazität der U-Rohre von etwa 25 cm^{-1} nur bis herab zu etwa 200° C durchgeführt werden. Bei tieferen Temperaturen wurden daher Presskörper verwandt, die bei einer Kapazität von 0·5 bis 1 cm^{-1} die Fortführung der Messungen bis herab zu 30° bis 50° C gestatteten. Bei diesen Untersuchungen traten ganz ähnliche

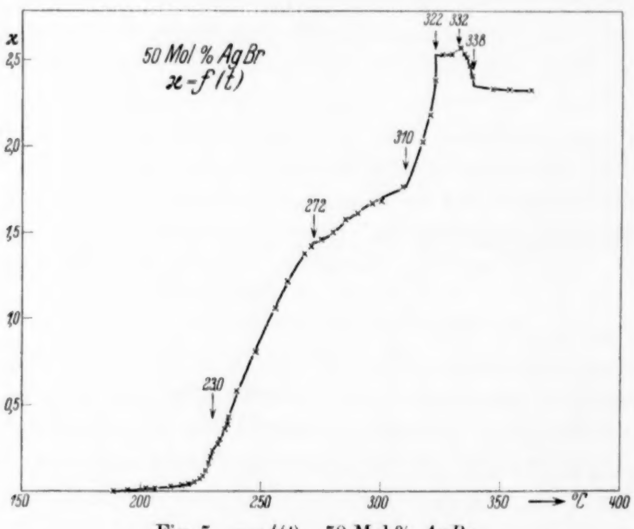


Fig. 5. $\varkappa = f(t)$. 50 Mol % *AgBr*.

Erscheinungen auf, wie sie von Tubandt und Mitarbeitern[1]) beim *CuCl*, *CuBr* und *CuJ* beobachtet worden sind. Die Mischkristalle besitzen zunächst wie die Cuprohalogenide schon bei Zimmertemperatur eine verhältnismässig hohe Leitfähigkeit. Schon bei längerem Auspumpen des Gefässes und noch deutlicher, wenn dabei die Temperatur langsam bis auf etwa 200° C gesteigert wird, nimmt die Leitfähigkeit sehr beträchtlich ab. Kühlt man wieder ab, so findet man Werte, die um mehrere Zehnerpotenzen niedriger sind als die Anfangswerte. Lässt man dann geringe Luftmengen in das Gefäss eintreten, so schnellen die Leitfähigkeitswerte wieder um Grössenordnungen in

[1]) C. Tubandt, loc. cit.

die Höhe. In Fig. 11 ist der Verlauf derartiger Leitfähigkeitskurven für Presskörper mit 90, 70 und 50 Mol % *CuBr* eingezeichnet. Der Effekt ist selbst noch bei einem Gehalt der Mischkristalle von 10 Mol % *CuBr* zu beobachten, doch vermindert sich die Leitfähigkeitsabnahme mit sinkendem *CuBr*-Gehalt allmählich. — Nach TUBANDT[1]) ist der Teil der Leitfähigkeit, der sich durch die genannten Massnahmen beseitigen lässt, metallischer Natur, verursacht durch erst bei längerem Erhitzen im Hochvakuum zu beseitigende geringe Spuren von Halogen oder Sauerstoff. Die dann schliesslich übrigbleibende Restleitfähigkeit dagegen ist, wie durch die in Abschn. IV

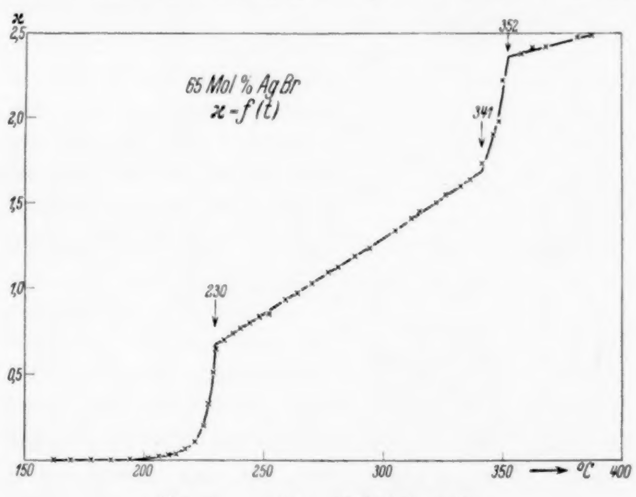


Fig. 6. $\varkappa = f(t)$. 65 Mol % *AgBr*.

beschriebenen Überführungsversuche auch für die Mischkristalle nachgewiesen wurde, die der elektrolytisch leitenden wirklich „reinen" Substanzen.

Zur Feststellung der für die Aufstellung des Zustandsdiagramms erforderlichen Daten ist die graphische Darstellung der Funktion $\varkappa = f(t)$ am geeignetsten (vgl. Fig. 3 bis 8), da die Änderungen der Leitfähigkeit beim Phasenübergang zum Teil nur sehr gering sind und daher bei der Darstellung der Funktionen $\log \varkappa = f(t)$ und $\log \varkappa = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (vgl. Fig. 10 und 11) überhaupt nicht mehr zu erkennen sind. Die Leitfähigkeitskurven der beiden Komponenten *CuBr* und *AgBr* nach

[1]) C. TUBANDT, loc. cit.

Tubandt und Mitarbeitern sind zum Vergleich in Fig. 9 wiedergegeben. Wie zu erwarten, schliessen sich die Kurven der $CuBr$-reichen Mischkristalle eng an die des reinen $CuBr$ an, während die der $AgBr$-reichen

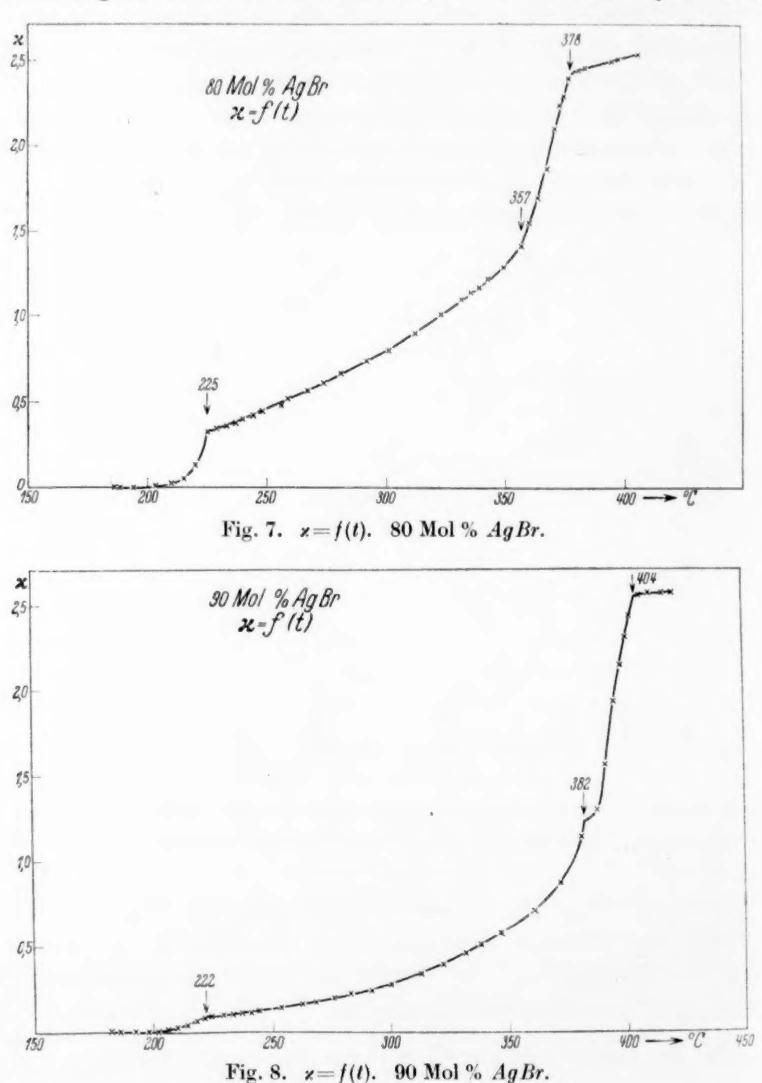


Fig. 7. $\varkappa = f(t)$. 80 Mol % $AgBr$.

Fig. 8. $\varkappa = f(t)$. 90 Mol % $AgBr$.

Mischkristalle mehr die Eigenschaften des $AgBr$ hervortreten lassen. Mit dem Beginn der Ausscheidung der festen Phase aus der Schmelze tritt bei $CuBr$-reichen Mischkristallen, wie beim $CuBr$, eine Erhöhung

der Leitfähigkeit ein. Gegenüber einer Leitfähigkeitszunahme um 40% beim reinen *CuBr* beträgt sie bei einer Konzentration von 90 Mol % *CuBr* ~ 6%, bei einer solchen von 70 Mol % *CuBr* ungefähr 2%. Verhältnismässig gross (~ 8%) ist die Steigerung bei Mischkristallen von der Konzentration des Schmelzpunktminimums 50 Mol %, deren Leitfähigkeitskurve in Schmelzpunktsnähe überhaupt eine grössere Ähnlichkeit mit der des *CuBr* besitzt, als die der *CuBr*-reicheren Mischkristalle. Bei einem Gehalt von mehr als 50 Mol % *AgBr* nimmt die Leitfähigkeit wie beim reinen *AgBr* mit dem Beginn der Erstarrung stark ab.

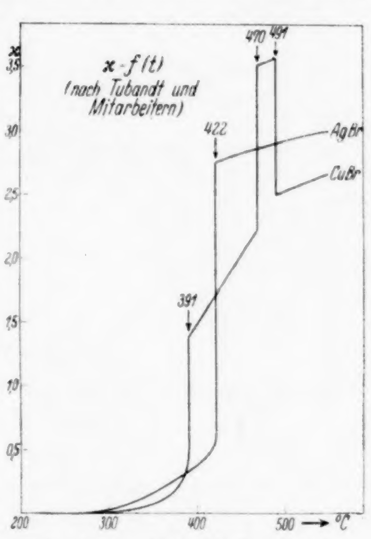


Fig. 9. $\varkappa = f(t)$. *CuBr*, *AgBr* (nach Tubandt und Mitarbeitern).

Die in der festen Phase entsprechend den drei Modifikationen des reinen *CuBr* zu erwartenden Umwandlungen sind auf den Leitfähigkeitskurven der Mischkristalle mit 90 und 50 Mol % *CuBr* (vgl. Fig. 3 und 5) in allen Einzelheiten deutlich zu erkennen. Die aus der Schmelze sich ausscheidenden α-Mischkristalle haben danach ein Existenzgebiet von 36° (90 Mol %: 402° bis 438° C) bzw. 10° (50 Mol %: 332° bis 322° C). Die Umwandlung in die β-Phase erfolgt im Temperaturgebiet von 402° bis 377° (90 Mol %.) bzw. 322° bis 310° (50 Mol %). Von 377° bis 352° bzw. 310° bis 272° ist die β-Phase stabil, deren Umwandlung in die γ-Phase zwischen 351° und 333° bzw. 272° und 230° vor sich geht. Die Leitfähigkeitskurve der Mischkristalle mit 70 Mol % *CuBr* weist Unstetigkeiten bei den Temperaturen von 302° und 272° auf, durch die das Gebiet der $\beta \rightleftarrows \gamma$-Umwandlung begrenzt wird. Zwischen der Temperatur der beendeten Erstarrung (350°) und 302° ist nur eine Unstetigkeitsstelle bei 321° zu beobachten, deren Deutung infolgedessen unsicher ist. Wahrscheinlich zeigt sie die beendete $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlung an. Die Leitfähigkeitskurven der Mischkristalle mit 65, 80 und 90 Mol % *AgBr* werden nur durch eine Unstetigkeitsstelle bei 230°, 225° und 222° unterbrochen; bei diesen Temperaturen beginnt die Umwandlung der Hochtemperaturmodifi-

kationen — ob der α- oder β-Phase muss dahingestellt bleiben — in die γ-Modifikation.

Der Vergleich der durch die Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Daten mit den Ergebnissen der thermischen Analyse (vgl. Tabelle 1) zeigt weitgehende Übereinstimmung. Nur für die Mischkristalle mit 30 Mol % *CuBr* ergibt sich, verursacht durch Sublimation von *CuBr*, nach Leitfähigkeitsmessungen ein um 15° niedrigerer Schmelz- (Erstarrungs-) Punkt als nach der thermischen Analyse. Im übrigen zeigt sich die Leitfähigkeitsmethode der thermischen Analyse insofern überlegen, als sie noch Fixpunkte zu erkennen gestattet, wenn die thermische Analyse versagt (vgl. Tabelle 1). Zwar bleiben auch nach Anwendung dieser empfindlicheren Methode noch Unsicherheiten über den Verlauf der Zustandsänderungen besonders im Gebiet der *AgBr*-reichen Mischkristalle bestehen. Eine für unsere Zwecke genügende Übersicht ist jedoch erreicht, so dass nunmehr das Konzentrations- und Temperaturgebiet ausgewählt werden kann, in dem homogene Phasen von genügend grossem Existenzbereich vorhanden sind, um die Prüfung der bei Ableitung von Gleichung (8) vorausgesetzten Gültigkeit der Gleichungen (2a) und (2b) bzw. (3) durchführen zu können.

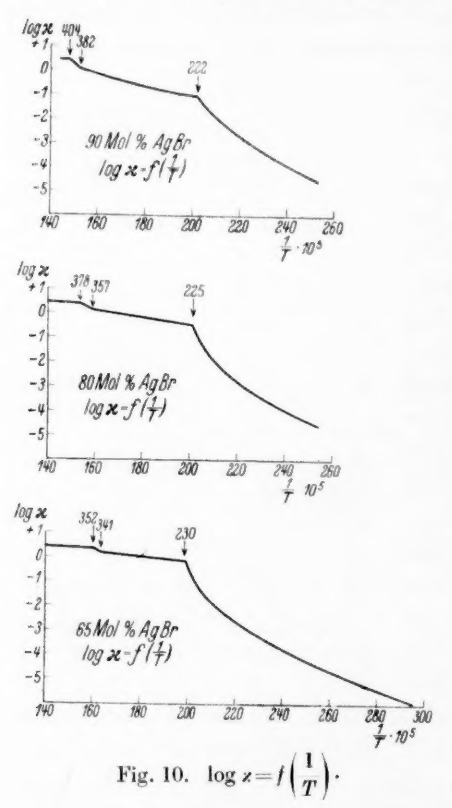


Fig. 10. $\log \varkappa = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Wir haben zu diesem Zweck für die sechs gemessenen Mischkristallkonzentrationen die Funktion $\log \varkappa = f\left(\frac{1}{T}\right)$ in Fig. 10 und 11 graphisch dargestellt, aus denen auch die unterhalb 250° gemessenen Werte entnommen werden können. Es geht daraus hervor, dass in erster Linie die Hochtemperaturmodifikationen der Mischkristalle mit den

Konzentrationen 90, 80 und 65 Mol% $AgBr$ für unseren Zweck in Frage kommen, da die $CuBr$-reicheren Mischkristalle wegen der eng begrenzten Existenzgebiete homogener Phasen ungeeignet sind. In Tabelle 6 bis 8 ist zunächst die Prüfung der Gleichung $\varkappa = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$ für die Gesamtleitfähigkeit der Mischkristalle durchgeführt. Die Zahlenwerte der Konstanten A und B sind aus den am Kopf der Tabelle

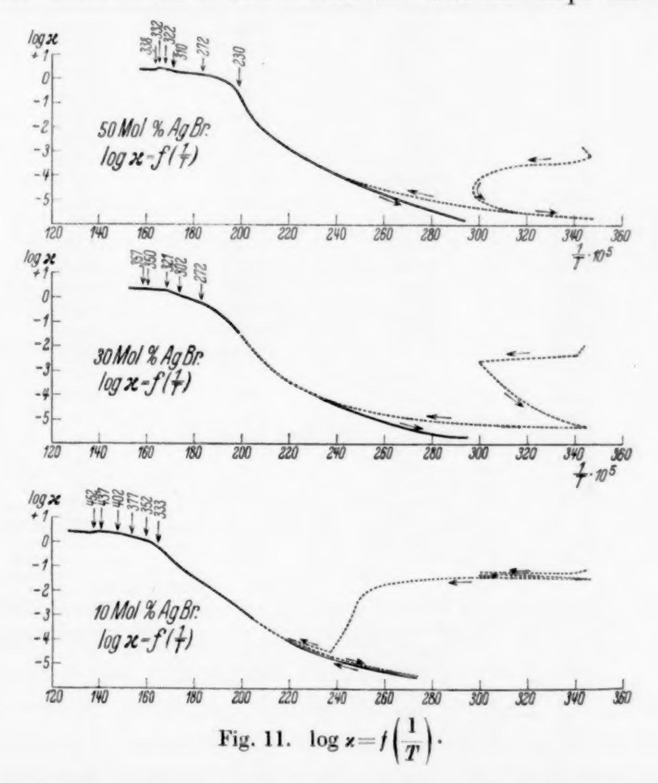


Fig. 11. $\log \varkappa = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

stehenden Gleichungen, die die Messergebnisse mit hinreichender Genauigkeit wiedergeben, zu ersehen. Dementsprechend ergibt die graphische Darstellung der Funktion $\log \varkappa = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (vgl. Fig. 10) für dieses Temperaturgebiet geradlinige Kurven. Mit Hilfe der Überführungszahlen bei 250° und 290° C sind weiter für diese Temperaturen die Teilleitfähigkeiten der $Ag^{\cdot}$- und $Cu^{\cdot}$-Ionen der Mischkristalle ($\varkappa_{Ag^{\cdot}} = n_{Ag^{\cdot}} \cdot \varkappa$ und $\varkappa_{Cu^{\cdot}} = n_{Cu^{\cdot}} \cdot \varkappa$) und aus diesen die Konstanten A und $B\left(=\frac{E}{R}\right)$ der Gleichungen (2a) und (2b) berechnet worden, mit

Tabelle 6. 90 Mol % *AgBr*.

$$\varkappa = 1960 \cdot e^{-\frac{5040}{T}} = \varkappa_{Ag^{\cdot}} + \varkappa_{Cu^{\cdot}} = 1245 \cdot e^{-\frac{5020}{T}} + 66 \cdot e^{-\frac{3770}{T}}.$$

t °C	$\varkappa_{Ag^{\cdot}} = 1245 \cdot e^{-\frac{5020}{T}}$	$\varkappa_{Cu^{\cdot}} = 66 \cdot e^{-\frac{3770}{T}}$	$\varkappa = \varkappa_{Ag^{\cdot}} + \varkappa_{Cu^{\cdot}}$	$\varkappa = 1960 \cdot e^{-\frac{5040}{T}}$	$\varkappa_{\text{gef}}$
322	0·27	0·12	0·39	0·41	0·39
313	0·24	0·10	0·34	0·36	0·33
300	0·20	0·09	0·29	0·30	0·27
292	0·17	0·08	0·25	0·27	0·24
283	0·15	0·08	0·23	0·23	0·22
276	0·13	0·07	0·20	0·20	0·19
268	0·12	0·06	0·18	0·18	0·17
263	0·10	0·06	0·16	0·16	0·16
254	0·091	0·052	0·143	0·14	0·14
244	0·076	0·045	0·121	0·12	0·12
241	0·071	0·043	0·114	0·11	0·11
237	0·066	0·041	0·107	0·10	0·11
233	0·061	0·038	0·099	0·094	0·099
229	0·057	0·036	0·093	0·086	0·094
224	0·051	0·034	0·085	0·078	0·088
221	0·048	0·032	0·080	0·074	0·079

Tabelle 7. 80 Mol % *AgBr*.

$$\varkappa = 300 \cdot e^{-\frac{3390}{T}} = \varkappa_{Ag^{\cdot}} + \varkappa_{Cu^{\cdot}} = 850 \cdot e^{-\frac{4230}{T}} + 7{\cdot}3 \cdot e^{-\frac{1860}{T}}.$$

t °C	$\varkappa_{Ag^{\cdot}} = 850 \cdot e^{-\frac{4230}{T}}$	$\varkappa_{Cu^{\cdot}} = 7{\cdot}3 \cdot e^{-\frac{1860}{T}}$	$\varkappa = \varkappa_{Ag^{\cdot}} + \varkappa_{Cu^{\cdot}}$	$\varkappa = 300 \cdot e^{-\frac{3380}{T}}$	$\varkappa_{\text{gef}}$
350	0·96	0·36	1·32	1·31	1·29
342	0·88	0·35	1·23	1·22	1·22
339	0·85	0·34	1·19	1·18	1·17
335	0·81	0·34	1·15	1·15	1·14
332	0·78	0·33	1·11	1·11	1·10
323	0·70	0·32	1·02	1·02	1·01
312	0·62	0·30	0·92	0·92	0·90
301	0·54	0·28	0·82	0·82	0·80
292	0·47	0·27	0·74	0·75	0·74
281	0·41	0·25	0·66	0·66	0·66
273	0·37	0·24	0·61	0·61	0·61
267	0·34	0·23	0·57	0·57	0·56
259	0·30	0·22	0·52	0·52	0·52
256	0·29	0·21	0·50	0·50	0·48
248	0·25	0·20	0·45	0·45	0·45
244	0·23	0·20	0·43	0·43	0·42
240	0·22	0·19	0·41	0·41	0·40
237	0·21	0·19	0·40	0·39	0·38
233	0·20	0·18	0·38	0·37	0·37
229	0·18	0·18	0·36	0·35	0·35
225	0·17	0·17	0·34	0·33	0·33

Tabelle 8. 65 Mol % $AgBr$.

$$\varkappa = 150 \cdot e^{-\frac{2700}{T}} = \varkappa_{Ag^{\cdot}} + \varkappa_{Cu^{\cdot}} = 235 \cdot e^{-\frac{3270}{T}} + 17 \cdot e^{-\frac{1980}{T}}.$$

t °C	$\varkappa_{Ag^{\cdot}} = 235 \cdot e^{-\frac{3270}{T}}$	$\varkappa_{Cu^{\cdot}} = 17{\cdot}3 \cdot e^{-\frac{1980}{T}}$	$\varkappa = \varkappa_{Ag^{\cdot}} + \varkappa_{Cu^{\cdot}}$	$\varkappa = 150 \cdot e^{-\frac{2700}{T}}$	$\varkappa_{\text{gef}}$
341	1·15	0·68	1·83	1·82	1·73
335	1·10	0·66	1·76	1·75	1·64
332	1·06	0·65	1·71	1·69	1·60
326	1·01	0·62	1·63	1·63	1·55
322	0·97	0·61	1·58	1·57	1·50
315	0·90	0·59	1·49	1·49	1·45
312	0·88	0·58	1·46	1·46	1·41
304	0·82	0·55	1·37	1·37	1·34
301	0·79	0·54	1·33	1·33	1·23
294	0·74	0·52	1·26	1·26	1·23
288	0·69	0·50	1·19	1·19	1·18
281	0·64	0·48	1·12	1·13	1·12
277	0·62	0·46	1·08	1·09	1·09
270	0·57	0·45	1·02	1·02	1·02
264	0·53	0·43	0·96	0·96	0·97
259	0·51	0·41	0·92	0·92	0·93
258	0·50	0·41	0·91	0·91	0·91
252	0·47	0·39	0·86	0·86	0·85
248	0·45	0·38	0·83	0·83	0·83
244	0·42	0·37	0·79	0·79	0·80
240	0·40	0·36	0·76	0·76	0·77
239	0·40	0·35	0·75	0·75	0·76
237	0·39	0·35	0·74	0·74	0·74
233	0·37	0·34	0·71	0·71	0·71
230	0·36	0·33	0·69	0·69	0·65

deren Hilfe dann die Teilleitfähigkeiten bei den übrigen in den Tabellen angegebenen Temperaturen erhalten worden sind. Mit diesen Werten ist schliesslich die Prüfung der Gleichung (3) ($\varkappa = \varkappa_{Ag^{\cdot}} + \varkappa_{Cu^{\cdot}}$) durchgeführt worden, durch die, wie die Tabellen zeigen, die experimentellen Werte mit der gleichen Genauigkeit wiedergegeben werden, wie durch die eingliedrige VAN 'T HOFFsche Gleichung. (Natürlich ist diese empirische Identität der beiden Gleichungen nur deshalb möglich, weil die Grössen $E_{Ag^{\cdot}}$ und $E_{Cu^{\cdot}}$ nur wenig voneinander verschieden sind.) Die Gültigkeit der formalen Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Gleichung (8) auf Mischkristalle der angegebenen Konzentrationen ist damit nachgewiesen (vgl. Abschn. VII).

In Ausnutzung aller Diskussionsmöglichkeiten, die das beigebrachte Versuchsmaterial gestattet, bringen wir in Fig. 12 noch eine Darstellung der Leitfähigkeitsdaten in Form der Leitfähigkeitsisothermen. Eine eindeutige Beziehung zwischen Zustandsdiagramm und

Isothermen besteht, soweit die Erfahrung reicht, im allgemeinen nicht[1]). Isothermen mit einem Maximum der Leitfähigkeit, das in unserem Beispiel in Schmelzpunktsnähe mit einem Minimum der Schmelzpunktskurve bei 50 Mol % zusammenfällt, treten neben Isothermen mit einem Minimum der Leitfähigkeit auch bei anderen Mischkristallsystemen, aber auch bei mechanischen Gemischen und anderen Typen von Zustandsdiagrammen auf. Feinere Differenzierungen, die auf die beobachteten Umwandlungserscheinungen hindeuten könnten, sind auf unseren Isothermen kaum zu bemerken. Ob die bei tieferen Temperaturen zu beobachtende Aufspaltung in zwei Maxima mit solchen in Beziehung gesetzt werden können, muss dahingestellt bleiben.

Fig. 12.
Leitfähigkeitsisothermen.

Näheren Einblick in die Ausbildung des Maximums der Leitfähigkeitsisothermen gewinnt man durch Heranziehung der Isothermen der „spezifischen Ionenbeweglichkeit“ $\varkappa'$, die nach Tubandt und Reinhold[2]) durch den Ausdruck:

$$\varkappa'_{Ag^\cdot} = \frac{n_{Ag^\cdot} \cdot \varkappa}{x_1}$$

bzw.

$$\varkappa'_{Cu^\cdot} = \frac{n_{Cu^\cdot} \cdot \varkappa}{x_2}$$

definiert ist. Wie die für 250° und 290° durchgeführten Berechnungen (Tabelle 9 und 10) erkennen lassen, sind an der sehr beträchtlichen Zunahme der Leitfähigkeit beim Übergang von den reinen Salzen zu den Mischkristallen beide Ionen beteiligt. Auch die Konzentration des Maximums, bei der die Beweglichkeiten praktisch identisch sind, ist für beide Ionenarten ungefähr die gleiche (50 Mol %).

---

[1]) Vgl. C. Tubandt, Handbuch der Experimentalphysik **12**, I. 1932. [2]) Vgl. C. Tubandt, Handbuch der Experimentalphysik **12**, I. 1932. C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, Z. anorg. Ch. **177**, 253. 1928.

Tabelle 9. Spezifische Ionenbeweglichkeit der *CuBr—AgBr*-Mischkristalle. Temperatur 290° C.

1	2a	2b	3	4a	4b	5a	5b
AgBr Mol%	Überführungszahlen		Spez. Leitfähigkeit	Teilleitfähigkeit		Spezifische Ionenbeweglichkeit	
	$n_{Ag^\cdot}$	$n_{Cu^\cdot}$	$\varkappa$	*AgBr* $n_{Ag^\cdot}\cdot\varkappa$	*CuBr* $n_{Cu^\cdot}\cdot\varkappa$	$\varkappa'_{Ag^\cdot}$	$\varkappa'_{Cu^\cdot}$
0	—	—	0·00398	—	—	—	0·00398
30	0·439	0·561	0·826	0·362	0·463	1·209	0·662
50	0·497	0·503	1·585	0·787	0·792	1·575	1·584
65	0·583	0·417	1·216	0·708	0·507	1·09	1·449
80	0·640	0·360	0·732	0·469	0·263	0·586	1·319
90	0·674	0·326	0·237	0·159	0·077	0·177	0·773
100	1·000	—	0·0148	0·0148	—	0·0148	—

Tabelle 10. Spezifische Ionenbeweglichkeit der *CuBr—AgBr*-Mischkristalle. Temperatur 250° C.

1	2a	2b	3	4a	4b	5a	5b
AgBr Mol%	Überführungszahlen		Spez. Leitfähigkeit	Teilleitfähigkeit		Spezifische Ionenbeweglichkeit	
	$n_{Ag^\cdot}$	$n_{Cu^\cdot}$	$\varkappa$	*AgBr* $n_{Ag^\cdot}\cdot\varkappa$	*CuBr* $n_{Cu^\cdot}\cdot\varkappa$	$\varkappa'_{Ag^\cdot}$	$\varkappa'_{Cu^\cdot}$
0	—	—	0·000708	—	—	—	0·000708
30	0·474	0·526	0·215	0·102	0·113	0·340	0·162
50	0·503	0·497	1·059	0·532	0·526	1·065	1·052
65	0·540	0·460	0·841	0·454	0·387	0·699	1·106
80	0·563	0·437	0·462	0·260	0·202	0·325	1·01
90	0·630	0·370	0·133	0·0838	0·0492	0·0931	0·492
100	1·000	—	0·00389	0·00389	—	0·00389	—

VI. Diffusionsmessungen.

Die Kenntnis der Diffusionskonstante fester Salze gestattet es, durch Anwendung der EINSTEINschen Gleichung die spezifische Leitfähigkeit zu berechnen und dadurch die Leitfähigkeitsmessungen zu kontrollieren[1]). Da es sich für uns darum handelte, die elektrolytische Leitfähigkeit von Mischkristallen nach dieser Methode zu überprüfen, haben wir Diffusionsmessungen mit Mischkristallen verschiedener Konzentration durchgeführt. Unter Anwendung der Vierschichtenmethode und des TUBANDTschen Wägeverfahrens sind wir so vorgegangen, dass

[1]) Vgl. C. TUBANDT, Handbuch der Experimentalphysik **12**, I. 1932. C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, Z. anorg. Ch. **177**, 253. 1928. C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 874. 1931. W. SEITH, Freiburger Ber. **30**, 1. 1930.

wir je drei Mischkristallzylinder (80, 65 und 50 Mol % $AgBr$) mit einem vierten kombinierten, dessen Konzentration an $AgBr$ um 5 Mol % grösser war. Man misst auf diese Weise die Diffusionsgeschwindigkeit der $Ag^{\cdot}$-Ionen ($D_{Ag^{\cdot}}$), die mit der aus Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen zu berechnenden Teilleitfähigkeit dieser Ionen (vgl. Tabelle 9 und 10) direkt vergleichbar ist.

Tabelle 11. Diffusion in $CuBr$—$AgBr$-Mischkristallen.

Mol % $AgBr$	I	II	III	IV	h cm	z Tage	t °C	$D_{Ag^{\cdot}}$ cm² Tag⁻¹
80	0·0329	0·0178	0·0041	0·0005	0·185	0·33	280	0·205
65	0·0372	0·0231	0·0058	0·0000	0·223	0·33	280	0·323
50	0·0303	0·0158	0·0144	0·0100	0·21	0·635	280	0·468

Die Ergebnisse einiger bei 280° durchgeführter Versuche zeigt Tabelle 11, in der unter I bis IV die Gewichtsmengen der $Ag^{\cdot}$-Ionen, die in den vier Schichten nach dem Versuch über die angegebenen Konzentrationen von 80 bzw. 65 bzw. 50 Mol % überschüssig vorhanden sind, unter t die Temperatur in Celsiusgraden, unter h die halbe Höhe der Diffusionsschichten in Zentimetern, unter z die Versuchsdauer in Tagen und unter $D_{Ag^{\cdot}}$ der aus den Daten der vier Schichten berechnete Mittelwert der Diffusionskonstanten angegeben ist.

Wie der Vergleich mit den Teilleitfähigkeiten ($n_{Ag^{\cdot}} \cdot \varkappa = \varkappa_{Ag^{\cdot}}$) zeigt, ist der Gang der Diffusionskonstanten mit der Konzentration bei konstanter Temperatur ungefähr der gleiche wie dort. Beim Übergang von 80 auf 65 bzw. 50 Mol % $AgBr$ verhalten sich die Teilleitfähigkeiten $\varkappa_{Ag^{\cdot}}^{290}$ (vgl. Tabelle 9) wie 0·47 : 0·71 : 0·79 = 1 : 1·51 : 1·68, während die Diffusionskonstanten $D_{Ag^{\cdot}}$ (vgl. Tabelle 11) sich verhalten wie 0·205 : 0·323 : 0·468 = 1 : 1·58 : 2·28.

Unter Benutzung der Ergebnisse von Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen kann ferner aus den gemessenen Diffusionskonstanten $D_{Ag^{\cdot}}$ die Selbstdiffusionskonstante D_0 der reinen Komponenten, z. B. des $AgBr$ nach:

$$D_0^{AgBr} = D_{Ag^{\cdot}} \cdot \frac{\varkappa_0}{\varkappa'_{Ag^{\cdot}}} = D_{Ag^{\cdot}} \cdot \frac{\varkappa_{Ag^{\cdot}}}{n_{Ag^{\cdot}}} \cdot \frac{\varkappa_c}{\varkappa} \qquad (13)$$

($\varkappa_0$ = spezifische Leitfähigkeit des $AgBr$, $\varkappa$ = spezifische Leitfähigkeit des Mischkristalls) berechnet werden[1]. Man erhält (vgl. Tabelle 12),

[1] C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, Z. physikal. Ch. **129**, 69. 1927.

wie es nach Gleichung (13) zu erwarten ist, ähnlich wie bei den $CuJ-AgJ$-Mischkristallen[1]) von der Bezugskonzentration der Mischkristalle nicht merklich abhängige, der Grössenordnung nach übereinstimmende Werte für D_0.

Durch Anwendung der EINSTEINschen Gleichung können schliesslich die Ergebnisse von Leitfähigkeits- und Diffusionsmessungen auch direkt miteinander verglichen werden. Wir führen die Berechnung in der Weise durch, dass wir in die Gleichung:

$$D_{Ag^{\cdot}} = \frac{RT}{N} \cdot B \tag{14}$$

für B (= Geschwindigkeit der Ionen unter der Wirkung der Kraft 1) den aus den Teilleitfähigkeiten der Mischkristalle ($\varkappa_{Ag^{\cdot}}$) sich ergebenden Wert einsetzen und die so erhaltenen Werte mit den experimentell bestimmten ($D^{\text{gef}}_{Ag^{\cdot}}$) vergleichen. Man erhält auch hier (Tabelle 12) bei allen drei Konzentrationen $\left[\alpha = \frac{D^{\text{gef}}_{Ag^{\cdot}}}{D^{\text{ber}}_{Ag^{\cdot}}} \simeq 0{\cdot}45\right]$ der Grössenordnung

Tabelle 12.

280° C	D_0^{AgBr} (Gl. 13)	$D^{\text{ber}}_{Ag^{\cdot}}$ (Gl. 14)	$D^{\text{gef}}_{Ag^{\cdot}}$	$\alpha = \frac{D^{\text{gef}}_{Ag^{\cdot}}}{D^{\text{ber}}_{Ag^{\cdot}}}$
80 Mol% $AgBr$	0·0045	0·523	0·205	0·392
65 Mol% $AgBr$	0·0038	0·795	0·323	0·406
50 Mol% $AgBr$	0·0035	0·87	0·468	0·538

nach übereinstimmende Werte. Die Diffusionsmessungen bestätigen damit den bereits durch Prüfung der Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes (vgl. Abschn. IV) geführten Nachweis, dass die in dieser Arbeit unter den angegebenen Versuchsbedingungen durchgeführten Untersuchungen sich auf ein einheitliches, elektrolytisch leitendes Material beziehen, so dass auch von dieser Seite her keine Bedenken bestehen, die Prüfung der eingangs entwickelten quantitativen Theorie an Hand des beigebrachten Versuchsmaterials vorzunehmen.

VII. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Für die Konzentrationen 65, 80 und 90 Mol% $AgBr$ können nunmehr in dem Temperaturgebiet, in dem Gleichung (3) sich als gültig erwiesen hat (vgl. Tabelle 6 bis 8), folgende Berechnungen

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 270.

durchgeführt werden. Unter Einführung der Überführungszahlen bei 250° und 290° C erhält man nach:

$$\frac{n_1^{T_1} \cdot n_2^{T_2}}{n_2^{T_1} \cdot n_1^{T_2}} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}} \tag{7}$$

die Differenz der „Ablösungsarbeiten" ($E_{Ag'} - E_{Cu'}$), deren Identität mit der aus der thermodynamischen Gleichung:

$$\frac{\Delta x_2}{\Delta T} = \frac{x_1 \cdot x_2 \cdot (E_1^* - E_2^*)}{R T_1 T_2} \tag{1}$$

folgenden Differenz der „Überführungswärmen" ($E^*_{Ag'} - E^*_{Cu'}$) bei Ableitung der Gleichung

$$\frac{\Delta x_2}{\Delta T} = \frac{x_1 \cdot x_2 \cdot \ln \frac{n_1^{T_1} \cdot n_2^{T_2}}{n_2^{T_1} \cdot n_1^{T_2}}}{T_1 - T_2} \tag{8}$$

vorausgesetzt war.

Die bei der Anwendung von Gleichung (1) bzw. (8) erforderliche Auswahl der thermolytischen Konzentrationseffekte aus den experimentellen Daten stösst auf gewisse Schwierigkeiten. Wie bereits erwähnt (siehe Abschn. III) konnten bei unserer Anordnung nur die Temperaturen an den Enden des Systems gemessen werden, so dass die zu den mittleren Konzentrationen der einzelnen Schichten gehörigen Temperaturen interpoliert werden müssen. Derartige Interpolationen sind erforderlich, weil ein Teil der thermolytischen Versuche in das Umwandlungsgebiet der Mischkristalle fällt, während die Anwendung der genannten Gleichungen nur im Gebiet homogener Phasen sinnvoll ist. Wir haben zunächst die vorläufige Annahme eines linearen Temperaturgefälles gemacht und damit einen für qualitative Zwecke ausreichenden Überblick über das thermolytische Verhalten der Mischkristalle gewonnen (Interpolationsmethode I). Aus dieser Darstellung der x—t-Kurven (vgl. Fig. 2) würde auch im Gebiet homogener Phasen eine merkliche Temperaturabhängigkeit des Konzentrationseffekts $\frac{d x_2}{d T}$ folgen. Tatsächlich haben wir jedoch durch besondere Versuche festgestellt, dass bei unserer Versuchsanordnung der Temperaturabfall der Schichthöhe nicht direkt proportional ist, sondern dass im Gebiet der höheren Temperaturen, im Innern des Ofens, ein kleineres Temperaturgefälle vorhanden ist, als im kälteren Teil des Systems. Eine dem wirklichen Temperaturabfall wesentlich besser entsprechende Temperaturverteilung erhält man daher bei der Annahme einer im Gebiet homogener Phasen linearen Konzentrationsänderung (Interpolationsmethode II); damit werden die Werte für

$(E_1^*-E_2^*)$ in diesem Gebiet, wie es theoretisch zu erwarten ist, von der Temperatur unabhängig. Ihr Zahlenwert ist allerdings bei den Versuchen, deren Grenztemperaturen in das Umwandlungsgebiet fallen, noch mit der Unsicherheit behaftet, die sich (nach Interpolationsmethode I) aus der Abschätzung der zur Umwandlungstemperatur gehörigen Konzentration ergibt. Für x_1 und x_2 haben wir die Ausgangskonzentrationen der Mischkristalle eingesetzt. — Gegenüber diesen Unsicherheiten, die sich prinzipiell aus der bei den thermolytischen Untersuchungen angewandten Methode ergeben, sind die aus Gleichung (7) folgenden Werte für die Differenz der Ablösungsarbeiten nur mit den leichter abschätzbaren Fehlern behaftet, die den bei den Überführungsmessungen zu beobachtenden Versuchsfehlern entsprechen.

Tabelle 13.

	90 Mol %	80 Mol %	65 Mol %	50 Mol %	30 Mol %
$E_{Ag^\cdot} - E_{Cu^\cdot}$	+ 2860	+ 4650	+ 2570	− 340	—
$E^*_{Ag^\cdot} - E^*_{Cu}$	+ 5830	+ 4380	+ 1025	+ 560	—
$\frac{\Delta x_{AgBr}}{\Delta T}$	− 0·00090	− 0·00122	− 0·00042	− 0·00023	—
$n_{Ag}^{290°}$ gef.	0·674	0·640	0·583	0·497	0·439
$n_{Ag}^{250°}$ gef.	0·630	0·563	0·540	0·503	0·474
$n_{Ag}^{250°}$ ber.	0·581	0·567	0·565	0·488	—

In Tabelle 13 sind die aus den einzelnen thermolytischen Versuchen für die Hochtemperaturmodifikation der Mischkristalle nach Gleichung (1) sich ergebenden Mittelwerte von $(E_1^*-E_2^*)$ den nach Gleichung (7) für die Temperaturen 250° und 290° C berechneten Werten von (E_1-E_2) gegenübergestellt. Die beiden Methoden liefern der Grössenordnung nach übereinstimmende, maximal um ~ 3000 cal, im Mittel um ~ 1400 cal voneinander abweichende Werte. Es fragt sich, wieweit dieses Ergebnis als quantitative Bestätigung der Theorie angesehen werden kann. Um das zu entscheiden, prüfen wir Gleichung (8), die als die rationellste Zusammenfassung der Theorie anzusehen ist, in folgender Weise: Gegeben sind der wieder als temperaturunabhängig angenommene Konzentrationseffekt $\frac{\Delta x_2}{\Delta T}$ und die mittleren Überführungszahlen bei der Temperatur $T_2 = 290°$ C. Wir berechnen daraus die Überführungszahlen bei der Temperatur $T_1 = 250°$ C und vergleichen diese mit den experimentell gefundenen Werten. Diese

Art der Anwendung wird gewählt, weil die Versuchsfehler für die Überführungszahlen leichter abzuschätzen sind, als für die thermolytischen Effekte. Nach Tabelle 5 betragen die Abweichungen der Überführungszahlen aus mehreren Versuchen maximal 0·04, die mittleren Abweichungen vom Mittelwert unter Berücksichtigung sämtlicher mehrfach kontrollierter Überführungszahlen etwa 0·01, beides in Einheiten der Überführungszahlen. Die in der angegebenen Weise nach Gleichung (8) für 250° C berechneten Überführungszahlen stimmen danach, wie Tabelle 13 erkennen lässt, recht gut miteinander überein.

Zur weiteren Prüfung der Theorie stehen nur noch wenige Daten zur Verfügung. Nach TUBANDT und RINDTORFF[1]) sind die Überführungszahlen der α- $(CuJ-AgJ)$-Mischkristalle von der Temperatur unabhängig, d. h. $(E_{Cu^{\cdot}}-E_{Ag^{\cdot}}) \simeq 0$. In bester Übereinstimmung hiermit folgt aus den früher mitgeteilten thermolytischen Untersuchungen[2]): $(E^*_{Cu^{\cdot}}-E^*_{Ag^{\cdot}}) = 70$ cal $\simeq 0$. Ferner liegen auswertbare Angaben für (Cu_2S-Ag_2S)-Mischkristalle (50 Mol%) vor[2]). Aus thermolytischen Daten folgt nach Gleichung (1): $(E^*_{Cu^{\cdot}}-E^*_{Ag^{\cdot}}) \sim 670$ cal, während sich aus den Überführungszahlen bei 200° und 300° nach Gleichung (7) $(E_{Cu^{\cdot}}-E_{Ag^{\cdot}}) \sim 1100$ cal berechnet. Wenden wir Gleichung (8) in derselben Weise wie oben an, so ergibt sich mit $\frac{\varDelta x_2}{\varDelta T} = -0{\cdot}000283$ Mol/Grad und $n^{200}_{Ag^{\cdot}} = 0{\cdot}60$ für die Überführungszahl bei 300° C $n_{Ag^{\cdot}} = 0{\cdot}57$ statt des experimentell gefundenen von $n^{300}_{Ag^{\cdot}} = 0{\cdot}55$, der mit jenem innerhalb der Fehlergrenzen identisch ist.

Damit ist bewiesen, dass Gleichung (8) innerhalb der Messgenauigkeit quantitative Gültigkeit besitzt, und weiter, dass die Differenzwerte von Überführungswärmen bzw. Ablösungsenergien innerhalb der Fehlergrenzen identische Grössen sind. Die weitergehende Frage, ob auch die Überführungswärmen selbst mit den Ablösungsarbeiten der Leitungsionen identisch sind, kann auf dem hier eingeschlagenen Wege nicht weiter verfolgt werden. Nach der Feststellung der quantitativen Übereinstimmung der Differenzwerte ist es natürlich naheliegend, die Frage speziell für das untersuchte Mischkristallpaar zu bejahen, doch widersprechen dem die Ergebnisse thermo-elektrischer Untersuchungen an festen Salzen[3]).

---

[1]) Vgl. C. TUBANDT, Handbuch der Experimentalphysik **12**, I. 1932.
[2]) H. REINHOLD, Z. Elektrochem. **35**, 617. 1929. Z. physikal. Ch. (B) **11**, 321. 1931.
[3]) Über die Beziehung der elementaren Überführungswärmen reiner Salze E^*, die nach einer Theorie von C. WAGNER (loc. cit.) prinzipiell aus thermo-elektrischen

Zusammenfassung.

Eine empirisch gefundene Beziehung zwischen L.S.-Effekt und relativer Ionenbeweglichkeit in Mischkristallen wird theoretisch begründet und durch die Gleichung:

$$\frac{\Delta x_2}{\Delta T} = \frac{x_1 \cdot x_2 \cdot \ln \dfrac{n_1^{T_1} \cdot n_2^{T_2}}{n_2^{T_1} \cdot n_1^{T_2}}}{T_1 - T_2} \qquad (8)$$

quantitativ formuliert. Zur Prüfung der Gleichung wurden folgende Untersuchungen am Salzpaar *CuBr—AgBr* durchgeführt: 1. Aufnahme des Zustandsdiagramms. 2. Bestimmung des L.S.-Effekts in verschiedenen Konzentrations- und Temperaturgebieten. 3. Bestimmung der Überführungszahlen von Mischkristallen der Konzentration 30, 50, 65, 80 und 90 Mol% *AgBr* bei 170°, 200°, 250° und 290° C. 4. Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit von Mischkristallen der Konzentration 10, 30, 50, 65, 80 und 90 Mol% *AgBr*. 5. Bestimmung der Diffusionskonstanten in Mischkristallen der Konzentration 50, 65 und 80 Mol% *AgBr*.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

a) Abweichend von dem Verhalten anderer Mischkristallsysteme ändert der L.S.-Effekt sein Vorzeichen bei Änderung sowohl der Konzentration ($>$ oder $<$ 50 Mol%) als auch der Temperatur ($>$ oder $<$ 200° C).

b) Entsprechend der empirischen Beziehung zwischen L.S.-Effekt und relativer Ionenbeweglichkeit wechselt auch der Temperaturkoeffizient der Überführungszahlen im gleichen Konzentrations- und Temperaturgebiet wie der L.S.-Effekt sein Vorzeichen.

c) Die spezifische Leitfähigkeit von Mischkristallen der Konzentration 90, 80 und 65 Mol% *AgBr* kann im Gebiet der Hochtemperaturmodifikationen durch die Beziehung

$$\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2 = A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} + A_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}} \qquad (3)$$

dargestellt werden, deren Konstanten unter Benutzung der entsprechenden Überführungszahlen ermittelt werden.

Daten berechnet werden kann, zu der aus Leitfähigkeitsdaten berechenbaren Ablösungsarbeit E der Leitungsionen vgl. H. Reinhold, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 321. 1931.

d) Die Differenz der Ablösungsarbeiten $E_1 - E_2$ ergibt sich für Mischkristalle, bei denen Gleichung (3) erfüllt ist, unmittelbar aus den Überführungszahlen nach folgender Beziehung:

$$\frac{n_1^{T_1} \cdot n_2^{T_2}}{n_2^{T_1} \cdot n_1^{T_2}} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}}; \tag{7}$$

sie ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit der Differenz der Überführungswärmen $E_1^* - E_2^*$, die aus dem L.S.-Effekt berechnet werden kann. Infolgedessen wird auch die in Gleichung (8) formulierte Beziehung zwischen Überführungszahlen und L.S.-Effekt im Gültigkeitsbereich der Gleichung (3) experimentell bestätigt gefunden.

e) Die Teilleitfähigkeit der Ionen der Mischkristalle lässt sich aus den Diffusionskonstanten nach der Einsteinschen Beziehung der Grössenordnung nach richtig berechnen.

Die vorstehende Arbeit ist mit Mitteln, die von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt wurden, durchgeführt worden.

Halle, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Über den Mechanismus der Knallgaselektrode.

Von

K. Bennewitz und W. Neumann.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 2. 33.)

Das Potential der Platinknallgaselektrode wird als Funktion des Gasgemisches gemessen. Es werden zwei Kurventypen beobachtet, deren erster nur an platiniertem Platin, deren zweiter bisweilen an diesem, immer aber an blankem Platin auftritt. Typus I wird durch eine früher gegebene Oxydtheorie im Sinne Langmuirs interpretiert, Typus II dagegen durch eine Theorie im Sinne von Erdey-Grúz und Volmer.

In einer früheren Arbeit[1]) war eine Theorie über die Potentialbildung an Gaselektroden aufgestellt worden, die sich auf die Langmuirschen Adsorptionsansätze stützt. Mit ihr konnte eine Reihe von Erscheinungen, die man bei Restströmen und Depolarisation erhält, im wesentlichen dargestellt werden. Damals wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, aus diesen Ansätzen das Verhalten einer Knallgaselektrode (nicht zu verwechseln mit der Knallgaskette), d. h. einer Pt-Elektrode in einem beliebigen H_2-O_2-Gemisch abzuleiten. Dies wird in folgendem durchgeführt und einer experimentellen Prüfung unterzogen.

Dabei ergibt sich gegenüber den früheren Versuchen der Vorteil, dass man völlig stromlos, also quasistatisch arbeitet, wodurch die Verhältnisse klarer zutage treten. Versuche dieser Art sind zum ersten Male von M. Bodenstein[2]) beschrieben und diskutiert worden, von welcher Arbeit wir erst nach Abschluss unserer eigenen Versuche Kenntnis erhielten. Es zeigte sich nun, dass statt einer Potentialkonzentrationskurve zwei existieren, deren eine vorzüglich durch die obige Oxydhydridtheorie erklärt werden kann, deren andere sich aber völlig dieser Deutung entzieht. Erst die Verwendung neuerer Anschauungen, wie sie von T. Erdey-Grúz und M. Volmer[3]) und von Gurney[4]) auf quantenmechanischer Grundlage aufgestellt wurden, vermag diesen Befund zu erklären. Dabei ist die erste Kurvenform

---

[1]) K. Bennewitz und W. Schieferdecker, Z. physikal. Ch. (A) **157**, 32. 1931, im folgenden mit Arbeit I bezeichnet. [2]) M. Bodenstein, Lieb. Ann. **440**, 177. 1924. [3]) T. Erdey-Grúz und M. Volmer, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 203. 1930. [4]) R. W. Gurney, Pr. Roy. Soc. (A) **134**, 137. 1931.

an die Verwendung platinierten Platins, die zweite an die blanken Platins geknüpft, ohne dass diese Unterscheidung von grundsätzlicher Bedeutung ist, da auf Umwegen die Existenz beider Formen an beiden Elektrodensorten nachgewiesen werden konnte.

Versuchsanordnung.

Die Herstellung des H_2-O_2-Gemisches erfolgte elektrolytisch aus zwei getrennten Elektrolyseuren; vor jedem lag ein Strommesser (i_H, i_O); die Änderung des Gemisches wurde durch Stromteilung in einfachster Weise erreicht. Der H_2-Partialdruck p_H ergibt sich dann aus $p_H = \frac{2\, i_H}{2\, i_H + i_O}$. Als Anoden dienten Platinbleche, da Oxydbildung die Ergebnisse fälschen kann. Vor der Zusammenführung der Gase war je eine Kapillare eingeschaltet, um die gegenseitige Diffusion herabzudrücken. Das Gemisch trat durch eine enge Kapillare horizontal in das zylindrische Elektrodengefäss von etwa 70 cm³ ein, das oben ein offenes Glasrohr trug. Durch letzteres war mittels einer Gasfalle die rotierende Elektrode eingeführt; die Bezugselektrode (H_2 in gleicher Lösung) stand durch ein Zwischengefäss in Verbindung mit dem Elektrolyten, der das ganze Elektrodengefäss ausfüllte.

Die Potentialmessung wurde stromlos mit einem LINDEMANN-Elektrometer ausgeführt (Empfindlichkeit ~ 7 mV). Die Tourenzahl der rotierenden Elektrode wurde dauernd kontrolliert, da Diffusionsgrössen in die Messung eingehen. Ausserdem war noch eine Schaltung vorgesehen, um die Elektrode vorübergehend positiv oder negativ aufzupolarisieren. Als Elektrolyt diente verdünnte H_2SO_4, anfangs 1 norm., später 0·01 norm. Die Elektrode bestand aus einem nahtlosen Pt-Zylinder (Durchmesser 5 mm, Höhe 5 mm), der auf ein Glasrohr aufgeschmolzen war und eine Glaskappe trug. Wir benutzten abwechselnd zwei solche, von denen die eine blank, die andere rauh platiniert war.

Versuchsergebnisse.

Die Versuche gingen so vor sich, dass wir bei konstant gehaltenem Gasgemisch (p_H) und hinreichend grosser Strömungsgeschwindigkeit ($i_H + i_O \sim 1$ A) die Einstellung eines konstanten Potentials (E) abwarteten, was bisweilen mehrere Stunden, meistens aber kürzere Zeit erforderte. Die Einstellung ist im allgemeinen reproduzierbar und unabhängig von der Vorgeschichte, aber in gewissem Masse abhängig von der Stärke der Platinierung.

Die Ergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt. Abszisse: H_2-Partialdruck (p_H); Ordinate: Elektromotorische Kraft (E).

1. **Rauhe Elektrode** (Kreuze). An Stelle **eines** Kurvenzuges erhielten wir **zwei** Typen, die wir als I und II unterscheiden wollen; von diesen wurde I weit häufiger beobachtet als II, so dass wir erstere

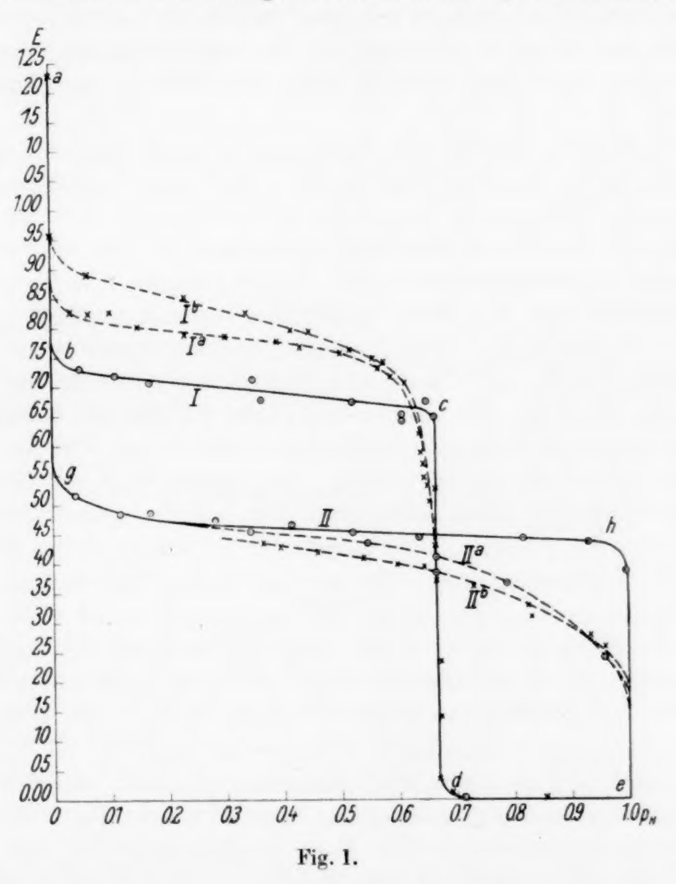


Fig. 1.

als die normale zu betrachten haben. Tatsächlich gemessen wurden vom Typus I die Kurven Ia und Ib, die sich dadurch unterscheiden, dass Ia einer schwach, Ib einer stärker platinierten Elektrode entspricht. Da sich nun die Theorie auf ebene Flächen bezieht, wäre auf eine Platinierungsdicke Null zu extrapolieren (etwa Kurve I, vgl. das Folgende). Charakteristisch für diesen Typ ist der Steilabfall bei $p_H = 0{\cdot}66$ und die Abhängigkeit von der Rührung.

Der andere Typus wurde in der Kurve IIb beobachtet, und zwar an der stark platinierten Elektrode; auch hier hätten wir wieder auf die Platinierung Null zu extrapolieren, was nicht gut möglich ist, da wir an der schwach platinierten diesen Typus merkwürdigerweise nicht beobachteten. Diese Kurve konnte überhaupt nicht willkürlich erzeugt werden; befand man sich aber zufällig auf ihr, so war sie über ein längeres Stück zu verfolgen, um bei Annäherung an $p = 0$ oder 1 spontan in den Typus I umzuschlagen, der sich als wesentlich stabil erwies.

2. Blanke Elektrode (Kreise). Als erstes Resultat erhielten wir die Kurve IIa, bei späteren Wiederholungen ausschliesslich die Kurve II. Offenbar ist IIa praktisch identisch mit IIb der rauhen Elektrode; beides sind aber keine eindeutigen Kurven, als welche wir vielmehr II anzusprechen haben. Eine Form, die dem Typus I der rauhen Elektrode entspricht, wurde hier niemals erhalten.

Nach diesem Befund liegt es nahe, auf das Vorhandensein zweier Oxydationsstufen des Platins zu schliessen, von denen die eine (I) am rauhen, die andere (II) am blanken Platin die grössere Stabilität besitzt. Dabei kann die eine Stufe auch reines *Pt* sein. Da am rauhen Platin offenbar in gewissen Fällen eine Umwandlung der Stufe I in Stufe II erfolgen kann, so suchten wir nach der umgekehrten Umwandlung am blanken. Dies gelang durch Aufnahme von Depolarisations-Zeit-Kurven nach vorheriger anodischer Polarisation.

Polarisationsversuche. Die im Normalzustand II bei p_H befindliche glatte Elektrode wurde einige Zeit anodisch mit bis zu etwa 2·5 mA pro Quadratzentimeter aufpolarisiert und sodann stromlos im Elektrometer verfolgt. Geschah dies bei einem $p_H < 0{\cdot}66$, so fiel das E von seinem anfänglichen hohen Wert beschleunigt, um bei $\sim 0{\cdot}7$ Volt mit scharfem Knick wesentlich langsamer zu fallen und schliesslich asymptotisch in den ursprünglichen Wert II überzugehen. Bei einem $p_H > 0{\cdot}66$ jedoch erfolgte der stark beschleunigte Fall von E bis $E = 0$ Volt, wo es sehr langsam umkehrte, um schliesslich wieder in den ursprünglichen Wert II überzugehen. Die Verhältnisse sind in Fig. 2 dargestellt. Eine Variation der Polarisationsbedingungen änderte nichts wesentliches. Trägt man die für eine Reihe von p_H erhaltenen Knicke in die Fig. 1 ein, so ergibt sich die schon erwähnte Kurve I, die oben als Grenzkurve für verschwindende Platinierung eingeführt wurde. Durch diese Versuche ist gezeigt, dass anodische Polarisation Typus II in I wenigstens vorübergehend verwandeln kann.

Man könnte nun erwarten, dass auch ein inverser Effekt existiert; danach sollte nach kathodischer Polarisation einer rauhen Elektrode eine Depolarisationskurve mit Knick an der Stelle II auftreten. Ein solcher wurde jedoch nicht gefunden.

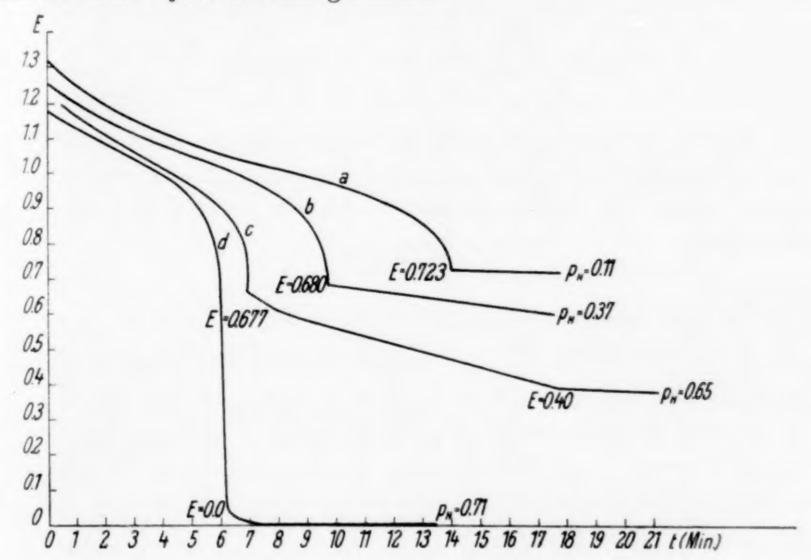


Fig. 2.

Theorie.

Zur Diskussion der gefundenen Kurven I und II gehen wir von der Gleichung (25) der Arbeit I aus, die den Strom i im Reststromgebiet darstellt. Wegen der Bezeichnungen verweisen wir durchweg auf genannte Arbeit[1]).

[1]) In Arbeit I ist leider die Bezeichnung nicht völlig konsequent durchgeführt. Zur Vermeidung von Irrtümern wollen wir folgende geringfügige Änderung vornehmen. In den Gleichungen I (2), (3), (4), (5), (6) fehlt bei den Grössen p_{H_2} und p_{O_2} der Index L, der angibt, dass sich der Druck auf die Lösung bezieht. Gleichung I (7), (8) bleiben davon unberührt. Für Gleichung I (9) erhalten wir dann:

$$\frac{1}{\alpha_O}\cdot\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_0 - E'}{\beta}} \qquad \text{I (9)}$$

und

$$\frac{1}{\alpha_H}\cdot\frac{k_4}{k_3} = e^{-\frac{E''}{2\beta}};$$

und für Gleichung I (16):

$$\chi\psi^2 = e^{\frac{E''-E}{\beta}} = \frac{k_1}{k_2}\left(\frac{k_3}{k_4}\right)^2 \alpha_H^2\alpha_O\, e^{-\frac{E_0}{\beta}} = G = \text{const.} \qquad \text{I (16)}$$

Gleichung I (25) gilt für den Fall, dass der Partialdruck des gelösten Sauerstoffs $p^L_{O_2} = 0$ ist, was hier nicht mehr zutrifft. Statt dessen erhalten wir hier für ein Gasgemisch in symmetrischer Form für den Reststrom i:

$$i = 2Fq\left[\gamma \frac{p^L_{H_2} - \frac{k_4}{k_3}\psi}{1 + \frac{\gamma}{k_3}(1+\psi+\chi)} - 2\delta \frac{p^L_{O_2} - \frac{k_2}{k_1}\chi}{1 + \frac{\delta}{k_1}(1+\psi+\chi)}\right]. \quad (1)$$

Für $i = 0$ folgt die gesuchte Beziehung zwischen dem Potential E und dem Mischungsverhältnis p_{H_2}. Fordern wir noch, dass der Gesamtdruck unseres H_2—O_2-Gemisches im Gasraum gleich 1 Atm. ist, d. h. also, dass

$$p_{H_2} + p_{O_2} = 1, \quad (2)$$

so folgt:

$$p_{H_2} = \frac{\frac{\gamma}{2\delta}\cdot\frac{1}{\alpha_O}\cdot\frac{k_4}{k_3}\psi + \left(1 - \frac{1}{\alpha_O}\frac{k_2}{k_1}\chi\right)\frac{1 + \frac{\gamma}{k_3}(1+\psi+\chi)}{1 + \frac{\delta}{k_1}(1+\psi+\chi)}}{\frac{\gamma}{2\delta}\frac{\alpha_H}{\alpha_O} + \frac{1 + \frac{\gamma}{k_3}(1+\psi+\chi)}{1 + \frac{\delta}{k_1}(1+\psi+\chi)}}. \quad (3)$$

Beachten wir die Gleichungen I (9) und (12), und zerlegen Gleichung (3) unter Einführung neuer Bezeichnungen, so ergibt sich schliesslich:

$$p_{H_2} = \frac{Ax + \left(1 - B\frac{1}{x^2}\right)y}{A + y} \quad (4a)$$

mit

$$y = \frac{1 + \frac{\gamma}{k_3}\cdot z}{1 + \frac{\delta}{k_1}\cdot z} \quad (4b)$$

$$z = 1 + Cx + D\frac{1}{x^2} \quad (4c)$$

$$x = e^{-\frac{E}{2\beta}}, \quad (4d)$$

worin die Konstanten bedeuten:

$$A = \frac{\gamma}{2\delta}\cdot\frac{\alpha_H}{\alpha_O}; \quad B = e^{-\frac{E_0}{\beta}} = 10^{-84\cdot8}; \quad C = \alpha_H\frac{k_3}{k_4}; \quad D = B\alpha_O\frac{k_1}{k_2}$$

$$\beta = 0{\cdot}00630; \quad E_0 = 1{\cdot}23 \text{ Volt}.$$

Alles andere bleibt wie früher. Die Grössen α sind die OSTWALDschen Absorptionskoeffizienten:

$$\alpha_H = \frac{p^L_{H_2}}{p_{H_2}} \quad \text{und} \quad \alpha_O = \frac{p^L_{O_2}}{p_{O_2}}.$$

Die α sind die OSTWALDschen Absorptionskoeffizienten; die γ und δ Diffusionsgrössen für H_2 und O_2. Die k sind Geschwindigkeitskoeffizienten, die sich beziehen auf die Reaktionen:

$$O_2 \rightleftarrows Pt(OH)_n \begin{cases} k_1 \\ k_2 \end{cases} \quad \text{und} \quad H_2 \rightleftarrows PtH_n \begin{cases} k_3 \\ k_4 \end{cases}.$$

Diskussion der Gleichungen (4).

Wenn E von 1·23 bis 0 Volt fällt, steigt x von ~ 0 bis 1, während $B\frac{1}{x^2}$ zugleich von 1 auf ~ 0 fällt; weiter ist A von der Grössenordnung 1. Unter Beschränkung auf ein Gebiet $1{\cdot}1 > E > 0{\cdot}1$ lautet also (4a) einfacher:

$$p_{H_2} = \frac{1}{\frac{A}{y} + 1}. \tag{5}$$

Nach (4c) durchläuft z ein Minimum > 1; danach ist y in (4b) entweder immer kleiner oder grösser als 1, je nachdem $\frac{\gamma}{k_3} \lesseqgtr \frac{\delta}{k_1}$ ist. Da nun p_{H_2} mit fallendem E immer monoton steigt, muss nach (5) dasselbe für y gelten. Infolgedessen kann im betrachteten Bereich nur der ansteigende Ast von y Bedeutung haben, d. h. im ersten Falle der Ast vor dem Maximum von y, im zweiten Falle der hinter dem Minimum. Letzterer scheidet aber aus, wie eine genauere Betrachtung zeigt. Es gilt also:

$$\frac{\gamma}{k_3} < \frac{\delta}{k_1}; \tag{6}$$

und z sinkt mit steigendem p_H.

Wenn nun p_{H_2} in zwei Gebieten unabhängig von E wird, nämlich im Gebiet ab und cd für den Typus I, im Gebiet ag und he für den Typus II, so kann das nur geschehen, wenn y unabhängig von z wird. Es folgt somit aus (5) für Gebiet ab (bzw. ag):

$$\frac{\gamma}{k_3} z \gg 1; \quad \frac{\delta}{k_1} z \gg 1; \quad y = \frac{\gamma}{\delta} \frac{k_1}{k_3};$$

$$p_{H_2}(ab \text{ bzw. } ag) = \frac{1}{A \cdot \frac{\delta}{\gamma} \cdot \frac{k_3}{k_1} + 1} \sim 0 \tag{7}$$

für Gebiet cd (bzw. he):

$$z \sim 1; \quad y = \frac{1 + \frac{\gamma}{k_3}}{1 + \frac{\delta}{k_1}};$$

$$p_{H_2}(cd \text{ bzw. } he) = \frac{1}{A \frac{1 + \frac{\delta}{k_1}}{1 + \frac{\gamma}{k_3}} + 1} = 0{\cdot}66 \text{ bzw. } \sim 1. \tag{8}$$

Wäre nun $\frac{\gamma}{k_3} \gg 1$, so ginge wegen (6) der Ausdruck (8) in (7) über, was zahlenmässig nicht möglich ist. Wir dürfen also schliessen, dass

$$\frac{\gamma}{k_3} \ll 1 \tag{9}$$

ist. Aus Gleichung (8) wird dann:

$$p_{H_2}(cd \text{ bzw. } he) = \frac{1}{A\left(1 + \frac{\vartheta}{k_1}\right) + 1} = 0{\cdot}66 \text{ bzw. } \sim 1. \tag{8a}$$

In Anbetracht, dass α_H und α_O von gleicher Grössenordnung sind, folgt aus (7), dass

$$k_3 \gg k_1 \tag{10}$$

ist. Zur Berechnung von A nach (4e) benutzen wir die Angaben von Landolt-Börnstein für die Absorptionskoeffizienten in 0·01 norm. H_2SO_4: $\alpha_H = 0{\cdot}01844$ und $\alpha_O = 0{\cdot}03263$ (für 18°); ferner den Diffusionskoeffizienten $D_O = 1{\cdot}85 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec; dagegen ist das dort angegebene $D_H = 5{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec nach Angaben des Autors sehr unsicher. Nun liegt eine neue Angabe[1]) vor, wonach gilt: $D_H = 1{\cdot}69\,(1 + 0{\cdot}0432\,t)$ cm²/Tag $= 3{\cdot}48 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec. Dieser Wert wird von den Autoren für zuverlässig erklärt, während der dort ebenfalls in Agar-Agar erhaltene D_O-Wert als durch Absorption entstellt bezeichnet wird, so dass wir hierfür den oben angeführten bevorzugen. Somit ergibt sich:

$$A = \frac{\gamma}{2\vartheta} \cdot \frac{\alpha_H}{\alpha_O} = \frac{D_H \alpha_H}{2 D_O \alpha_O} = 0{\cdot}531. \tag{11}$$

Nehmen wir nun an, dass $\frac{\vartheta}{k_1}$ in (8a) klein gegen 1 ist, so wird hier $p_{H_2} = 0{\cdot}653$, was mit dem experimentell gefundenen 0·66 des Typus I vorzüglich übereinstimmt. Dagegen ist der zweite Wert ~ 1 (Typus II) nicht verständlich. Wir kommen darauf später zurück und behandeln zuerst Kurve I.

Kurve I (rauhes Platin).

Wendepunkt. Im Abschnitt bc liegt ein Wendepunkt E_w; wir erhalten ihn, wenn wir die in diesem Gebiet unter Vernachlässigung von Cx in Gleichung (4c) geltende Gleichung

$$p_{H_2} = \frac{1}{A\,\dfrac{1 + \frac{\vartheta}{k_1}\left(1 + De^{\frac{E}{\beta}}\right)}{1 + \frac{\gamma}{k_3}\left(1 + De^{\frac{E}{\beta}}\right)} + 1} \tag{12}$$

1) G. Tammann und V. Jessen, Z. anorg. Ch. **179**, 125. 1929.

zweimal nach E differenzieren und 0 setzen. Es folgt:

$$e^{\frac{E_w}{\vartheta}} = \frac{A\left(1+\frac{\delta}{k_1}\right)+\left(1+\frac{\gamma}{k_3}\right)}{D\left(A\frac{\delta}{k_1}+\frac{\gamma}{k_3}\right)} = \frac{A\left(1+\frac{\delta}{k_1}\right)+\left(1+\frac{\gamma}{k_3}\right)}{B\frac{\gamma}{k_2}\left(\frac{\alpha_H}{2}+\frac{\alpha_O k_1}{k_3}\right)} \sim \frac{2(A+1)}{B\gamma\alpha_H}\cdot k_2. \quad (13)$$

Dieser Wert E_w gehört zu einem p_w, das wir durch Einsetzen von (13) in (12) erhalten:

$$p_w \sim \frac{1}{2}\frac{1}{A\left(1+\frac{\delta}{k_1}\right)+1} = \frac{1}{2}p_{H(cd)} = 0{\cdot}33, \quad (14)$$

wofür wir aus der Kurve entnehmen:

$$E_w = 0{\cdot}695 \text{ Volt}. \quad (15)$$

Um k_2 aus (13) zu erhalten, muss noch γ bestimmt werden. Definitionsgemäss (Arbeit I) hängt γ (und δ) mit den Diffusionskoeffizienten D_H (und D_O) so zusammen:

$$\gamma = \frac{D_H}{\varDelta}\cdot\frac{1}{RT} = 4{\cdot}19\cdot 10^{-5}\frac{D_H}{\varDelta} \quad (16)$$

und $\delta = 4{\cdot}19\cdot 10^{-5}\frac{D_O}{\varDelta}$, wo $\varDelta$ die Schichtdicke ist.

Schichtdicke. Die Schichtdicke bestimmten wir aus besonderen Reststromversuchen. Der Reststrom i_R wurde als Funktion der Rührgeschwindigkeit ν gefunden zu:

$$i_R = 2{\cdot}82\cdot 10^{-4}\cdot \nu^{0{\cdot}675}. \quad (17)$$

Andererseits ist nach I (29) und Gleichung (16):

$$i_R = \frac{2Fq\cdot 10^{-3}D_H p_H^L}{RT\cdot\varDelta}. \quad (18)$$

Der Querschnitt q betrug $0{\cdot}753\ cm^2$; es folgt aus (16), (17), (18):

$$\varDelta = 1{\cdot}34\cdot 10^{-2}\cdot \nu^{-0{\cdot}675}\ \text{cm}. \quad (19)$$

Für ein $\nu = 6{\cdot}7\ sec^{-1}$, wie es meistens benutzt wurde, wird

$$\varDelta = 3{\cdot}70\cdot 10^{-3}\ \text{cm}. \quad (20)$$

Damit wird (16):

$$\gamma = 3{\cdot}94\cdot 10^{-7}; \quad \text{und} \quad \delta = 2{\cdot}09\cdot 10^{-7} \quad (\text{für } \nu = 6{\cdot}7\ \text{sec}^{-1}). \quad (21)$$

Nunmehr ergibt (13), (15) und (21) für die Reaktionskonstante k_2:

$$\boldsymbol{k_2 = 10^{-45{\cdot}6}}. \quad (22)$$

Neutralpunkt. Eine weitere Gleichung gewinnen wir auf folgende Weise: Wie erwähnt, durchläuft die Grösse z [in (4c)] ein Minimum an der Stelle $x_N = \left(\frac{2D}{C}\right)^{1/3}$. Nach den in Arbeit I entwickelten Vorstellungen ist dies aber der Zustand kleinster Bedeckung der

Elektrode (Neutralpunkt). Dieser kennzeichnet sich nun bei einer Depolarisations-Zeit-Kurve als der Ort schnellster Spannungsänderung. Es wurden eine Reihe solcher Kurven aufgenommen, die für E_N (Potential des Neutralpunktes) übereinstimmend 0·39 Volt ergaben. Setzt man dies in (4d), und C und D nach (4e) oben ein, so folgt:

$$\frac{k_1 k_4}{k_2 k_3} = 10^{+43 \cdot 9}. \qquad (23)$$

Variation von ν. Um noch eine weitere Analyse der k-Werte zu erhalten, kann man die Variation von E mit einer Änderung der Tourenzahl ν bei konstantem Gemisch (p_H) heranziehen. Versuche ergaben, dass sich in den Ästen (bc) und (cd) ein solcher Effekt einstellte, während er in den Ästen (ab) und (de) nicht bemerkt wurde. In Fig. 3 ist das Ergebnis für eine Reihe von p_H-Werten eingetragen, wobei $\nu_1 = 5·86$ (Kreise) und $\nu_2 = 2·35$ (Kreuze) gewählt wurde.

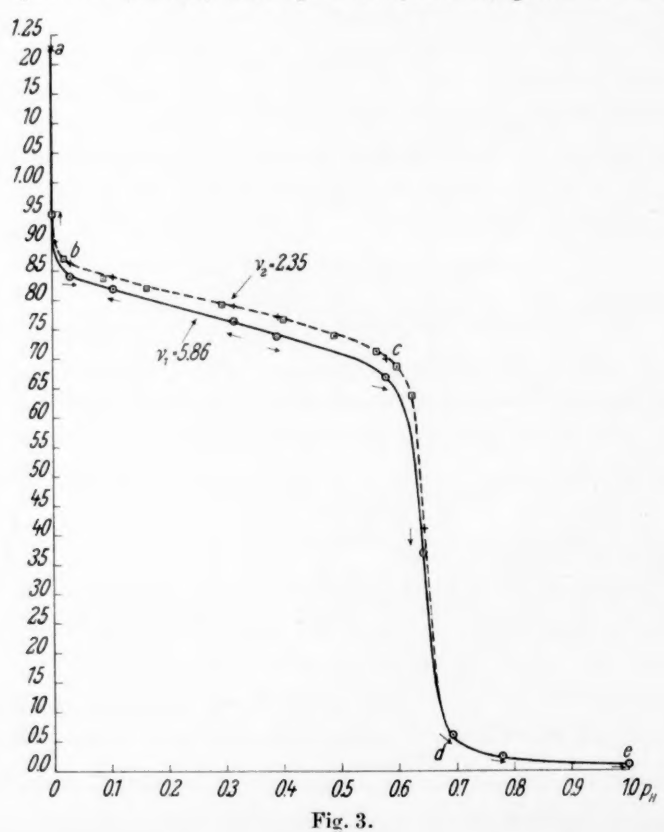


Fig. 3.

Allgemein ist E eine Funktion von p_{H_2} und ν; es gilt:

$$\left(\frac{\partial p_{H_2}}{\partial \nu}\right)_E = -\left(\frac{\partial p_{H_2}}{\partial E}\right)_\nu \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial \nu}\right)_{p_{H_2}}. \qquad (24)$$

Für den Ast (cd) ist die rechte Seite von (24) leicht experimentell bestimmbar; indem man die Verschiebung von E misst, die sich bei konstantem Gasgemisch und Veränderung von ν ergibt, erhält man $\left(\frac{\partial E}{\partial \nu}\right)_{p_{H_2}=0\cdot66}$ als Funktion von ν. E als Funktion von $\frac{1}{\nu}$ aufgetragen, ergab eine Gerade, aus der folgt:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \nu}\right)_{p_{H_2}=0\cdot66} = -0\cdot282\,\frac{1}{\nu^2}. \qquad (25)$$

Andererseits ergab die Neigung des Astes (cd), der als geradlinig betrachtet werden darf,

$$\left(\frac{\partial p_{H_2}}{\partial E}\right)_{\nu=4\cdot5} = -0\cdot0429; \qquad (26)$$

ein Wert, der noch von ν abhängig ist. Wir setzen:

$$\left(\frac{\partial p_{H_2}}{\partial E}\right)_\nu = -f(\nu). \qquad (27)$$

Im gestreckten Gebiet (cd) gilt aber (8a), das mit (16) und (19) übergeht in:

$$p_{H_2} = \frac{1}{A\left(1+\frac{Q}{k_1}\,\nu^{0\cdot675}\right)+1}; \qquad (28)$$

wo

$$Q = \frac{4\cdot19\cdot10^{-5}\,D_0}{1\cdot34\cdot10^{-2}} = 10^{-7\cdot24}$$

ist. Hieraus ergibt sich dann:

$$\left(\frac{\partial p_{H_2}}{\partial \nu}\right)_E = -\frac{1}{\left[A\left(1+\frac{Q}{k_1}\,\nu^{0\cdot675}\right)+1\right]^2}\cdot\frac{A\cdot0\cdot675}{\nu^{+0\cdot325}}\cdot\frac{Q}{k_1}.$$

Löst man nach $\frac{Q}{k_1}$ auf und setzt (25) und (27) ein, so folgt:

$$k_1 = \frac{Q\cdot\nu^{1\cdot675}}{1\cdot868\cdot f(\nu)}. \qquad (29)$$

Da nun k_1 von ν unabhängig ist, muss $f(\nu)$ die Form const $\cdot\,\nu^{1\cdot675}$ haben. Und da andererseits nach (26) und (27) für $\nu = 4\cdot5$ galt:

$$f(\nu) = \text{const}\cdot4\cdot5^{1\cdot675} = 0\cdot0429,$$

wird aus (27):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_\nu = -f(\nu) = -1\cdot77\cdot10^{-3}\cdot\nu^{1\cdot675}; \qquad (30)$$

oder in (29) eingesetzt:

$$\mathbf{k_1 = 10^{-4\cdot76}}.$$

Durch Variation von ν im Gebiet (bc) könnten wir auf ähnliche Weise k_2 berechnen. Wir verzichten auf die Wiedergabe und

bemerken, dass auf diese Weise ein k_2 erhalten wird, das dem früheren (22) durchaus entspricht. Umgekehrt kann man in diesem Gebiet die Zugehörigkeit zweier p_{H_2}-Werte bei gleichem E durch Elimination von k_2 prüfen, und damit die funktionale Richtigkeit unserer Ausgangsgleichungen (4). Ohne auf Näheres einzugehen, folgt aus diesen für das Gebiet (bc):

$$\frac{\frac{1}{p_H(\nu_1)} - 1 - A}{\frac{1}{p_H(\nu_2)} - 1 - A} = \left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^{0\cdot 675} = 1\cdot 854$$

(wo $\nu_1 = 5\cdot 86$ und $\nu_2 = 2\cdot 35$, entsprechend der Fig. 3). Aus gemessenen $p_{H(\nu_1)}$-Werten wurden daraus die zugehörigen $p_{H(\nu_2)}$ berechnet und in Fig. 3 (als Quadrate) eingetragen. Man sieht, dass diese in überraschender Weise mit der gemessenen ν_2-Kurve (Kreuze) zusammenfallen.

Die k-Werte für den Wasserstoff, k_3 und k_4, können wir bei allen diesen Versuchen nicht ermitteln, da sie inkommensurabel mit den Diffusionsgrössen sind. Wir stellen die Ergebnisse zusammen:

$$O_2 \begin{cases} k_1 = 10^{-4\cdot 8} \\ k_2 = 10^{-45\cdot 6} \\ \frac{k_1}{k_2} = 10^{+40\cdot 8} \\ D = 10^{-45\cdot 5} \end{cases} \qquad H_2 \begin{cases} k_3 \gg 10^{-4\cdot 8} \\ k_4 \gg 10^{+3\cdot 3} \\ \frac{k_3}{k_4} = 10^{-3\cdot 1} \\ C = 10^{-4\cdot 8} \end{cases} \qquad \begin{array}{l} A = 0\cdot 531 \\ B = 10^{-84\cdot 8}. \end{array} \qquad (31)$$

Hierzu ist zu bemerken, dass diese Werte teils durch Extrapolation auf die Schichtdicke 0 der Platinierung, teils direkt aus dem Versuch mit endlicher Schichtdicke erhalten wurden, was nicht gut zu vermeiden war. Dadurch mögen sich die wahren Werte vielleicht um einige Einheiten des Exponenten ändern; für die Grössenordnungen spielt das aber kaum eine Rolle. Was die Kleinheit des Wertes von k_2 betrifft, so ist dieser natürlich nur als Rechenwert zu betrachten; seine Ermittlung beruht auf der Messbarkeit von k_1 aus der Reaktion und andererseits von $\frac{k_1}{k_2}$ aus dem Potential.

Die mit diesen Werten berechnete Kurve ist als I in Fig. 1 ausgezogen und entspricht völlig der aus Polarisationsversuchen an der blanken Elektrode beobachteten, die somit als die Asymptote der Versuche an der rauhen Elektrode für verschwindende Platinierung anzusehen ist.

Kurve II (blankes Platin).

Versuchen wir nun, eine ähnliche Betrachtung auf die Kurve II anzuwenden, so zeigt sich, dass unsere Gleichungen (4) keine Interpretation gestatten, solange wir an dem Wert $A = 0{\cdot}531$ festhalten. Eine Änderung von A würde aber eine solche der Absorptions- oder Diffusionskoeffizienten verlangen, was äusserst unwahrscheinlich ist. Es bleibt nur übrig, eine Modifikation unserer Reaktion zu versuchen, wozu folgende Überlegung führt.

Kurve II verläuft durchweg in einem Potentialgebiet $E \sim 0{\cdot}45$ Volt; das bedeutet nach den Ausführungen über den Neutralpunkt, dass die Elektrode praktisch frei von Oxyden bzw. Hydriden ist. Von letzteren können wir absehen, da sie im ganzen Bereich niemals eine wesentliche Rolle spielen. Aber das Verschwinden des Oxyds II lässt vermuten, dass es entweder im Elektrolyten (H_2SO_4) stark löslich ist, oder dass es sich überhaupt nicht bildet. Wir wollen die beiden Möglichkeiten untersuchen.

α) Berücksichtigung der Löslichkeit der Oxyde im Elektrolyten.

Die hierzu nötige Abänderung unserer Gleichungen erstreckt sich nur auf die stationären, nicht auf die statischen. An Stelle der Grösse k_2 in Gleichung I (22) schreiben wir $\overline{k_2}$, das neben dem bisher benutzten k_2 noch die Geschwindigkeitskonstante für die Löslichkeit des Oxyds additiv enthält. Analog verfahren wir mit k_4 (Hydrid). Dadurch geht Gleichung (4a) über in:

$$p_{H_2} = \frac{A\,\frac{\overline{k_4}}{k_4}\,x + \left(1 - B\,\frac{\overline{k_2}}{k_2}\cdot\frac{1}{x^2}\right) y}{A + y} \tag{32}$$

In den Gleichungen (4e) bleiben die k_2 und k_4 bestehen. Im Neutralitätsgebiet, in dem Kurve II ausschliesslich verläuft, ist nun $z \sim 1$, also $y \sim \text{const} \sim 1$, und wir können (32) schreiben:

$$p_{H_2} = \frac{1}{A+1}\left[1 - B\,\frac{\overline{k_2}}{k_2}\cdot\frac{1}{x^2} + A\,\frac{\overline{k_4}}{k_4}\,x\right]. \tag{33}$$

Durch geeignete Wahl der Konstanten erhält man nun eine nahezu Horizontale nach Art von Kurve II, die jedoch bei $p_{H_2} = 0$ bzw. $= 1$ nicht umbiegt, solange man nicht an eine Sättigung der Lösung mit Platinoxyd bzw. -hydrid denkt. Eine an blankem Platin realisierte Wasserstoffelektrode (die durchaus möglich ist), sollte also durch den Pt-Gehalt der Lösung wesentlich beeinflusst sein. Ein dementspre-

chend angesetzter Versuch verlief negativ. Weitere noch nicht abgeschlossene Versuche, die wir an einer Knallgaselektrode in alkalischer Lösung ausführten, weisen zwar darauf hin, dass der Elektrolyt nicht gleichgültig ist; über diese Versuche soll jedoch erst in einer späteren Arbeit berichtet werden; jedenfalls scheinen sie mit dem hier vorliegenden Fall nichts zu tun zu haben.

Wir schliessen, dass die Erklärung von Kurve II anders zu suchen ist.

β) Keine Bildung von Oxyden und Hydriden.

Eine andere Möglichkeit der Deutung verdanken wir einem Hinweis von Herrn Prof. Dr. C. Wagner. Sie beruht auf Vorstellungen, wie sie neuerdings von Gurney[1]) und in mehr phänomenologischer Weise von Erdey-Grúz und Volmer[2]) entwickelt wurden. Hierbei wird von Oxydbildung abgesehen; an Stelle dessen werden die Vorgänge:

$$H^{\cdot}\,(\mathrm{aq}) + \ominus\,(\mathrm{Elektrode}) \rightleftarrows H\,(\mathrm{ads}) \text{ und } OH'\,(\mathrm{aq}) \rightleftarrows OH\,(\mathrm{ads}) + \ominus$$

als zeitbestimmend betrachtet, denen sich schnelle Folgereaktionen anschliessen. Die Verteilungsgleichgewichte, die einem Ruhepotential E_H (bzw. E_{OH}) entsprechen, werden bei Stromdurchgang derart modifiziert, dass neben der Konstante ein Glied

$$e^{\frac{(E-E_H)F}{RT}} \left(\text{bzw. } e^{\frac{(E_{OH}-E)F}{RT}}\right)$$

auftritt, wo $E-E_H$ (bzw. $E_{OH}-E$) die chemische Polarisation bedeutet. Für Hin- und Herreaktion zerlegt man nun diesen Ausdruck in

$$e^{\frac{\zeta(E-E_H)F}{RT}} : e^{-(1-\zeta)\frac{(E-E_H)F}{RT}},$$

worin ζ aus Symmetriegründen gleich $1-\zeta$, gleich $\frac{1}{2}$ gesetzt wird. Die Berechtigung hierfür ist bei der H-Reaktion experimentell erwiesen; wir nehmen sie auch für die OH-Reaktion als gültig an.

Dann folgt für den H-Strom bei der Polarisation:

$$\frac{i_H}{2Fq} = \mathrm{const}\left(e^{\frac{(E-E_H)F}{2RT}} - e^{-\frac{(E-E_H)F}{2RT}}\right) = 2\,\mathrm{const}\,\mathfrak{Sin}\left(\frac{(E-E_H)F}{2RT}\right)$$

und entsprechend für den OH-Strom.

Auf die Knallgaselektrode angewandt, erhalten wir folgendes Gleichungssystem an Stelle I (21) und (22):

---

[1]) Gurney, loc. cit. [2]) Erdey-Grúz, loc. cit. Für das Folgende wird auf diese Arbeit verwiesen.

$$\left.\begin{array}{ll}
\text{a)} & \frac{i_H}{2Fq} = \gamma(p^L_{H_2} - p^E_{H_2}) = K_H \cdot 2\,\mathfrak{Sin}\,\frac{E - E_H}{8\beta} > 0, \\
\text{b)} & \frac{i_{OH}}{4Fq} = \delta(p^E_{O_2} - p^L_{O_2}) = K_{OH} \cdot 2\,\mathfrak{Sin}\,\frac{E - E_{OH}}{8\beta} < 0, \\
\text{c)} & E_H = -2\beta \ln \frac{p^E_{H_2}}{\alpha_H} \quad \text{und d)} \quad E_{OH} = +\beta \ln \frac{p^E_{O_2}}{\alpha_O} + E_0. \\
\multicolumn{2}{l}{\text{Weiter gilt:}} \\
\text{e)} & i_H + i_{OH} = 0; \qquad \text{f)} \quad p_{O_2} + p_{H_2} = 1; \\
\text{g)} & p^L_{H_2} = \alpha_H p_{H_2}; \qquad \text{h)} \quad p^L_{O_2} = \alpha_O p_{O_2}.
\end{array}\right\} \tag{34}$$

Aus (34a, b, e) folgt allgemein:

$$\mathfrak{Tg}\,\frac{E}{8\beta} = \frac{K_H\,\mathfrak{Sin}\,\frac{E_H}{8\beta} + 2K_{OH}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{E_{OH}}{8\beta}}{K_H\,\mathfrak{Cof}\,\frac{E_H}{8\beta} + 2K_{OH}\,\mathfrak{Cof}\,\frac{E_{OH}}{8\beta}}. \tag{35}$$

Für ein Gebiet $E_H + 0{\cdot}058 < E < E_{OH} - 0{\cdot}058$ geht das in die Näherungsgleichung über:

$$E = 4\beta \ln \frac{2K_{OH}}{K_H} + \frac{1}{2}(E_H + E_{OH}). \tag{36}$$

Die Kurve am blanken Platin erweist sich nun als unabhängig von der Rührgeschwindigkeit, also auch von γ und δ; wir dürfen deshalb angenähert setzen:

$$p^E_{H_2} \sim p^L_{H_2} \quad \text{und} \quad p^E_{O_2} \sim p^L_{O_2}. \tag{37}$$

Aus (36) und (34c, d, f, g, h) folgt damit:

$$E = 4\beta \ln \frac{2K_{OH}}{K_H} + \frac{1}{2}E_0 + \frac{\beta}{2} \ln \frac{1 - p_{H_2}}{p^2_{H_2}} \tag{38}$$

als Schlussergebnis für Kurve II. In Fig. 4 ist dies als Kurve II* eingetragen, wobei

$$\frac{K_H}{K_{OH}} = 1{\cdot}38 \cdot 10^3 \tag{39}$$

gesetzt wurde. Man sieht, dass die beobachteten Werte (Kreise) tatsächlich dieser Kurve sehr nahe kommen; die Abweichung bei kleinen p_{H_2} liesse sich verstehen, indem hier Gleichung (37) nicht mehr exakt gilt. Jedenfalls erscheint diese Interpretation weit einleuchtender als die vorhergehende.

Es erhebt sich nun die Frage, ob nicht auch Kurve I einer ähnlichen Behandlung zugänglich ist. Eine geschlossene Lösung der Gleichungen (34) ist nicht möglich. Um zu einer Teillösung zu kommen, schliessen wir so: Da Kurve I rührabhängig ist, wird im Wasserstoffunterschussgebiet ($p_{H_2} < 0{\cdot}66$) $p^E_{H_2}$ klein gegen $p^L_{H_2}$ sein. Dadurch vereinfacht sich (34a) und man erhält in diesem Gebiet:

$$E = E_0 - 8\beta\,\mathrm{ar}\,\mathfrak{Sin}\left(\frac{\gamma\alpha_H}{4K_{OH}} p_{H_2}\right) + \beta \ln\left[1 - \left(1 + \frac{\gamma}{2\delta}\frac{\alpha_H}{\alpha_O}\right) p_{H_2}\right]. \tag{40}$$

Abgesehen vom Gebiet $p_{H_2} \sim 0$ darf man den ar Sin durch den ln des doppelten Arguments ersetzen. Dann wird:

$$E = \left[E_0 - 8\beta \ln \frac{\gamma a_H}{2 K_{OH}}\right] - 8\beta \ln p_{H_2} + \beta \ln\left[1 - (1 + A)\, p_{H_2}\right]. \qquad (41)$$

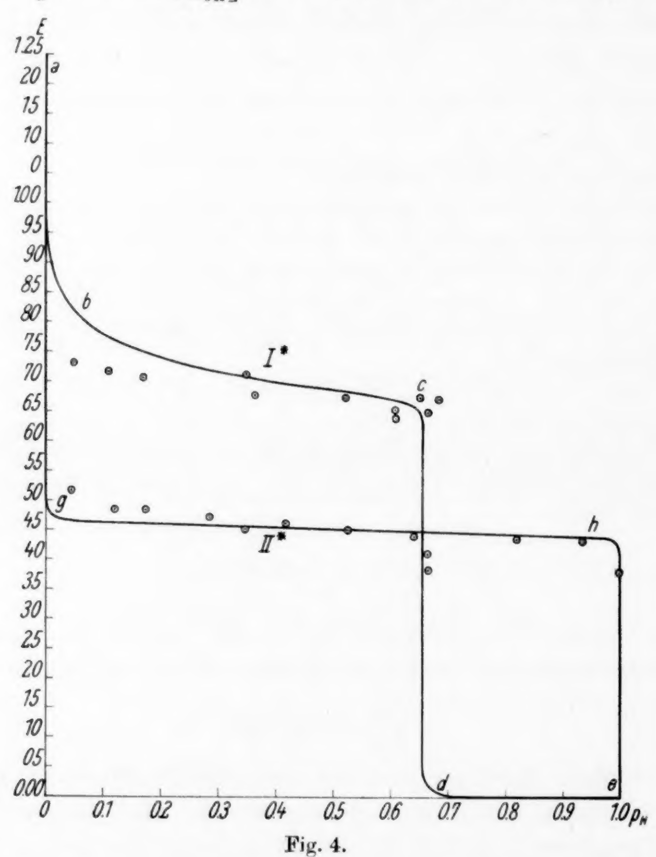


Fig. 4.

Das zweite Glied rechts bestimmt wesentlich das Stück (bc), das dritte den Knick in (c) durch $1-(1+A)p_{H_2}=0$, entsprechend Gleichung (8a). In Fig. 4 ist dies als Kurve I* eingetragen, wobei die Konstante [das erste Glied rechts in (41)] so gewählt wurde, dass im Gebiet $p_{H_2} \sim 0{\cdot}6$ Übereinstimmung mit den gefundenen Werten besteht. Daraus berechnet sich K_{OH} zu $4{\cdot}41 \cdot 10^{-14}$. Wie man erkennt, ist der Charakter der berechneten Kurve dem der gefundenen qualitativ durchaus ähnlich; quantitativ besteht aber im Anfangsgebiet eine nicht unbeträchtliche Abweichung im Gegensatz zu Fig. 1.

Es wäre möglich, die Übereinstimmung dadurch zu verbessern, dass man für das ζ des Sauerstoffs einen Wert grösser als $\frac{1}{2}$ einführte. Dann liesse sich tatsächlich die ganze Kurve I durch diese Theorie erfassen; denn für den bisher nicht betrachteten Teil (*de*) gelten inverse Beziehungen.

Nun aber ist die Kurve I so eng mit einer Änderung der Polarisationskapazität gemäss den Versuchen der Fig. 2 verknüpft, dass wir auf die Annahme eines Oxyds, von dem die zuletzt diskutierte Auffassung nichts weiss, kaum verzichten können. Ebenso werden die in Arbeit I behandelten Reststromeffekte ohne ein solches unverständlich. Eine Entscheidung liesse sich vielleicht aus Versuchen an Goldelektroden gewinnen, bei denen Oxyde nicht zu erwarten sind. Versuche dieser Art sind in Angriff genommen.

Zusammenfassende Betrachtung.

Überblickt man die dargestellten Verhältnisse, so ergibt sich folgendes: Die platinierte Elektrode verfügt über eine grosse Reaktionsgeschwindigkeit, der gegenüber die Diffusion langsam verläuft. Dadurch wird an ihr das im Unterschuss vorhandene Gas praktisch völlig verbraucht, so dass im Gebiet $p_{H_2} > 0{\cdot}66$ eine H_2-, im Gebiet $p_{H_2} < 0{\cdot}66$ eine O_2-Elektrode vorliegt. Dies deckt sich völlig mit der von BODENSTEIN vertretenen Ansicht. Der Umstand, dass im O_2-Gebiet das reversible Potential wesentlich unterschritten wird, lässt sich am einfachsten durch eine Oxydtheorie im Sinne LANGMUIRS deuten. An der glatten Elektrode dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit so klein gegenüber der Diffusion, dass von einer Verarmung nicht die Rede ist. Ein Oxydmechanismus führt hier nicht zur Beschreibung des Potentialverlaufs, vielmehr muss auf Vorstellungen zurückgegriffen werden, wie sie neuerdings für die Überspannung entwickelt wurden.

Wir kommen also zu dem Schluss, dass der Unterschied der beiden Kurventypen auf einen solchen der Reaktionsmechanismen zurückzuführen ist. Typus I wird durch einen über ein Oxyd führenden Weg jedenfalls besser beschrieben, als durch die von ERDEY-GRÚZ und VOLMER entwickelte Anschauung, die wiederum für den Typus II die einzig mögliche zu sein scheint. Dieser Dualismus ist zunächst unbefriedigend; eine nähere Betrachtung der Vorgänge lehrt aber, dass ein Widerspruch nicht vorliegt.

Die blanke Elektrode (Typus II) ist dadurch charakterisiert, dass der Diffusionsvorgang wesentlich schneller verläuft als die Neutralisierung, die somit zeitbestimmend ist. Die rauhe Elektrode dagegen

besitzt gewissermassen zwei Oberflächengrössen, die eine scheinbare, die für die Diffusion massgebend ist und der einer blanken gleicht; andererseits die wahre Oberfläche, die infolge der Zerklüftung ein Vielfaches der ersten beträgt und deshalb den Neutralisationsvorgang begünstigt. Dadurch wird hier die Diffusion mit zeitbestimmend. Nun weisen aber schon ERDEY-GRÚZ und VOLMER darauf hin, dass das Vorhandensein von Vertiefungen auf der Oberfläche eine Abschirmung des für ihre Vorstellung wichtigen lokalen Feldes bewirken kann, d. h. also, eine Art Präneutralisation des adsorbierten Ions hervorruft[1]). Es scheint durchaus berechtigt, eine solche Einfangung eines Ions durch benachbarte Elektronenkräfte positiver oder negativer Art als oberflächliche Oxydation bzw. Hydridbildung anzusprechen. Bei dieser Auffassung ist dann auch zugleich eine ganz bestimmte Aktivstellenzahl festgelegt, wie sie für unsere Oxydtheorie in der Oberflächenbelegung σ benutzt wird. Die Behandlung nach der Methode LANGMUIRS ist dann die gewiesene. Der Neutralisationsvorgang ist in der Reaktion $O_2 \rightleftarrows Pt(OH)_n$ mitenthalten.

Wenn wir nun auch an der blanken Elektrode, und zwar nur bei vorhergegangener Polarisation, einen solchen „Oxydations"-Vorgang wahrnehmen, so fügt sich das in unser Bild zwanglos dadurch ein, dass wir an Stelle bereits vorhandener Zerklüftungen der Oberfläche eine durch die Polarisation erzwungene Aufrichtung der für gewöhnlich abgesättigten Oberflächenvalenzen des Platins annehmen dürfen. Der so erreichte „Oxyd"-Zustand unterscheidet sich aber von dem einer von vornherein rauhen Fläche durch seine viel geringere Stabilität. Dadurch ergibt sich eine sehr einfache Erklärung für die Polarisationsabklingung. Von besonderem Interesse ist hierbei das Verhalten des Potentials im Gebiet $p_{H_2} > 0{\cdot}66$ (vgl. Fig. 2, Kurve *d*, die in ihrem späteren, nicht mehr gezeichneten Verlauf wieder ansteigt). Die durch anodische Polarisation bewirkte Valenzaufrichtung mit nachfolgender „Oxydation" hat offenbar die Neutralisationsgeschwindigkeit so erhöht, dass trotz der glatten Oberfläche sehr bald eine Verarmung des im Unterschuss vorhandenen O_2 in der Diffusionsschicht auftritt und das H_2-Potential erscheint. Dieser Vorgang findet allmählich sein Ende, wenn der Zwangszustand der Elektrode abgeklungen ist. Infolge Rückgangs der Neutralisationsgeschwindigkeit wird nun die Verarmung verschwinden und sich das Potential des Typus II wieder einstellen.

[1]) Vgl. die Skizze in ihrer Arbeit auf S. 212.

Jena, Physikal.-chem. Abt. des Chemischen Laboratoriums.

Bücherschau.

Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, von WALTER HÜCKEL. Bd. I: XI und 410 Seiten mit 22 Figuren im Text. Preis brosch. M. 22.—, geb. M. 24.—. Bd. II: IV und 352 Seiten mit 11 Figuren im Text. Preis brosch. M. 18.—, geb. M. 20.—. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.

Absicht und Ziel dieses Buches sind ähnliche, wie sie das bekannte, in zahlreichen Auflagen erschienene Buch HENRICHS verfolgt hat. Da der alte „Henrich" seit längerem nicht mehr erschienen ist und es an einem ähnlichen Buch fehlt, das den Anschluss an die gerade im letzten Jahrzehnt rasch fortschreitende Forschung vermitteln könnte, füllt HÜCKELS Buch eine empfindliche Lücke aus. Wie HENRICH legt HÜCKEL Wert darauf, nicht eine einfache Schilderung der bisher entwickelten Theorien zu bringen und sie nur als Fertigprodukt zu schildern, sondern sie auf dem Boden experimenteller Tatsachen zu entwickeln und kritisch zu prüfen; an die Stelle der unantastbaren Theorie soll das Problem treten mit der Schilderung, wie es bisher geworden ist und in welcher Richtung es weiteren Ausbaues bedarf. Dass die Hervorhebung des Problematischen jeder Theorie bei HÜCKEL gut gelungen ist und die Lektüre seines Buches besonders reizvoll macht, darf man erwähnen, ohne damit HENRICHS Verdienste zu schmälern.

HÜCKEL wendet sich ebensosehr an Physiker wie an Physikochemiker und Chemiker, an Fortgeschrittene wie an Anfänger. Er setzt bei seiner Schilderung lediglich organisch-chemische und physikochemische Kenntnisse voraus, wie sie in einführenden Lehrbüchern dieser Fächer geboten werden, dazu die Grundlagen der Differential- und Integralrechnung und der einfachsten Differentialgleichungen.

Inhaltlich beginnt HÜCKEL mit der historischen Entwicklung der Valenztheorie von den Anfängen bis zur Elektronentheorie der Valenz. Zwanglos schliesst sich ein Kapitel an, das die Anordnung der Molekülteile im Raum behandelt. Es folgen Kapitel über organische Molekülverbindungen und über organische Verbindungen mit abnormer Wertigkeit der Elemente. All dies, zusammengeschlossen unter dem Obertitel: System der organischen Chemie, bildet das erste Buch des ersten Bandes. Sein zweites Buch handelt von den Grenzen der in der organisch-chemischen Systematik gebräuchlichen Ausdrucksmittel. Hier werden die Erscheinung der Tautomerie, die innermolekularen und die sterischen Umlagerungen besprochen, dann die ungesättigten und die aromatischen Verbindungen sowie THIELES Hypothese von den Partialvalenzen.

Der nun folgende zweite Band legt den Nachdruck auf die physikalische Grundlage und hat die physikalisch-chemische Forschung auf organischem Gebiet zum Gegenstand. Buch 3 handelt vom Zusammenhang zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften. In besonderen Kapiteln werden die elektrischen Eigenschaften der Moleküle, das Verhalten der Stoffe im elektromagnetischen Wechselfeld, die Beziehungen zwischen Kohäsion und Konstitution, die geordneten Zustände organischer Stoffe und schliesslich ihre thermischen Eigenschaften besprochen. Schliesslich bringt Buch 4 mehrere Kapitel über das Thema: Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit.

Was dem fortgeschrittenen oder theoretisch interessierten Leser vor allem willkommen sein dürfte, ist die klare Kritik, die HÜCKEL an der Mehrzahl der gebrachten

theoretischen Vorstellungen übt. HÜCKELS Darstellung regt zum Nachdenken und zu eigener Stellungnahme an. Mancher Leser würde allerdings auch gern einiges darüber finden, wieweit die Theorie der Katalyse und der Reaktionsgeschwindigkeit sich auf die Lehre von den enzymatischen Prozessen ausdehnen lässt. Auf alle Fälle hat aber HÜCKELS gross angelegtes Werk jedem Vielerlei zu geben und dürfte eine Reihe von Neuauflagen erleben. *M. Bergmann.*

Kristallstruktur der Silikate, I, von E. SCHIEBOLD. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. XI, S. 352 bis 434. Verlag Julius Springer, Berlin.

Der Verfasser gibt eine Gesamtübersicht des bisher vorliegenden Tatsachenmaterials über den Kristallbau der Silicate. Zunächst werden die allgemeinen Grundzüge der Silicatstrukturen erörtert, gegeben einerseits durch das Prinzip der Abhängigkeit des Kristallbaues von Mengenverhältnis, Grössenverhältnis und Polarisationseigenschaften der Kristallbausteine, anderseits durch die empirisch festgestellten Gesetzmässigkeiten über den Bau der Silicium-Sauerstoffgruppen, die wir durch die Strukturbestimmungen der BRAGGschen Schule kennen. Als besonders wichtig erweist sich hierbei das bekannte, von L. PAULING aufgestellte Prinzip der Absättigung der elektrostatischen Valenz. Es beruht aber wohl auf einem Missverständnis, wenn der Verfasser in diesem Abschnitt den Ersatz von Silicium in Silicaten durch Lithium für möglich erklärt.

Mit grosser Ausführlichkeit wird der Bau der bisher untersuchten Silicate beschrieben. Der vorliegende Teil der Monographie umfasst Orthosilicate, Disilicate, Silicate mit ringförmigen, kettenförmigen und bandförmigen Anionen sowie die Schichtengitter mit netzartigen Silicium-Sauerstoffverbänden. In einem zweiten Teil, welcher in Bd. XII der Sammlung erscheinen wird, sollen die Strukturen mit dreidimensional verknüpften Tetraedergruppen behandelt werden. Die Beschreibungen werden durch sehr anschauliche Figuren ergänzt. *V. M. Goldschmidt.*

Einführung in die praktische Metallographie, von BERNWARD GARRE, Dr. phil., Privatdozent an der Technischen Hochschule Danzig. Breitensteins Repetitorium Nr. 76. 51 Seiten. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1932. Preis M. 4.20.

Für das vorliegende Büchlein ist die Bezeichnung „Repetitorium“ zutreffender als „Einführung“; denn bei aller Wertschätzung einer kurzen Darstellung: Hier ist doch der Text derartig knapp gehalten, dass er selbständig als Einführung kaum mehr dienen kann. — Das Heftchen wird also den Zweck erfüllen, einem Studierenden das Mitschreiben einer einfachen Einführungsvorlesung zu ersparen. Einige Einzelheiten können — wohl wegen der knappen Fassung — Anlass zu Irrtümern geben.

Der Preis erscheint wesentlich zu hoch. *F. Sauerwald.*

Lehrbuch der theoretischen Physik, von G. JOOS. XX und 644 Seiten mit 157 Figuren im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932. Preis brosch. M. 24.—, geb. M. 26.—.

Einen Abriss der heutigen theoretischen Physik phänomenologischer und atomistischer Prägung auf etwa 600 Seiten zu geben, ist keine leichte Aufgabe; um so mehr, wenn in diesem Raum auch die wichtigsten mathematischen Hilfsmittel bereitgestellt, und wenn beim Ganzen leichte Verständlichkeit auf der einen

Seite, aber vollständige Darstellung der wesentlichen Gesichtspunkte auf der anderen Seite erstrebt werden. Herr Joos hat sie in vorbildlicher Weise gelöst. Die Sprache seines Buches ist, wie im Vorwort gesagt, in jedem Satz auf Kürze abgewogen, ohne jedoch an Leichtlesbarkeit zu verlieren. Sie lässt erkennen, dass es dem Verfasser nie um den Formalismus, immer um den physikalischen Inhalt zu tun ist, und dass ihm ein starker Sinn für physikalische Problematik und grosse pädagogische Erfahrung und Geschick die Feder geführt haben. Sie verleihen dem Buch eine persönliche Prägung. Es will selbst „ein bescheidener Bergführer sein, der auf ein mittleres Plateau führt, von dem aus die Spitzen zu erblicken und nicht allzu schwer zu ersteigen sind"; man kann hinzufügen, dass es jedenfalls bis zu der Ebene zuverlässig hinleitet, die in den üblichen viersemestrigen theoretisch-physikalischen Kursvorlesungen im allgemeinen angestrebt wird, und dass es darüber hinaus einen beachtlichen Einblick in die moderne Atomtheorie vermittelt. Es wird den Anforderungen gerecht, die in der Praxis an den Experimental- bzw. technischen Physiker gestellt werden, es wird manchen Chemikern und Technikern den gewünschten physikalischen Überblick geben und es wird bei der Ausbildung der Kandidaten des höheren Lehramts gute Dienste leisten. Man kann es unbedenklich einem Studierenden, der sich in der Auswahl seiner Hilfsmittel aufs äusserste beschränken muss und nur wenige Bücher von bleibendem Wert anschaffen will, als den Führer zur theoretischen Physik empfehlen.

Der Inhalt ist übersichtlich gegliedert in sieben „Bücher", deren erstes der mathematischen Einführung, d. h. hauptsächlich der Vektorrechnung, der Wellen- und Schwingungslehre gewidmet ist und daneben kurz auf komplexe Funktionen und Variationsprobleme eingeht. Auf das zweite bis sechste Buch verteilen sich die üblichen Abschnitte der theoretischen Physik, aus denen vielleicht hervorzuheben ist, dass eine ziemlich gründliche Einführung in die Mechanik der Kontinua, eine kürzere in Relativitätsmechanik und -elektrodynamik, ein ganzes „Buch" über Atomistik der elektrischen Erscheinungen und ein weiteres über die statistische Theorie der Wärme eingefügt sind. Um nur einige Stichworte aus der neueren Physik zu nennen: es finden sich darin Abschnitte über Theorie der Leitfähigkeit in Elektrolyten, Gasen und Metallen, über klassische, Bosesche und Fermische Form der Quantenstatistik, einiges über Theorie der Wärmestrahlung. Das siebente Buch handelt vom Aufbau der Atome und Moleküle und der Quantentheorie der Spektren; es stellt die ältere Modelltheorie der neueren Quantenmechanik gegenüber, geht kurz auf Deutungsfragen ein und schliesst mit einer Darstellung der besonderen, erst durch die Wellenmechanik erschlossenen Effekte.

Im ganzen Buch sind Aufgaben eingestreut, die weniger der Einübung dienen sollen (dazu wären sie zu lückenhaft), als der Erweiterung des Gesichtskreises über die im Text genannten Fragen hinaus. In einem Anhang sind ihre Lösungen skizziert. Weiter sind dem Buch beigegeben Tabellen über Masssysteme und Naturkonstanten, ein Verzeichnis der wichtigsten Lehrbuchliteratur und ein ausführliches Inhalts- und Sachverzeichnis. 157 Figuren mit Inhaltsangaben erleichtern das Verständnis des Textes. Druck und buchbinderische Ausstattung des Buches sind einwandfrei. Das Werk lobt in jeder Hinsicht seinen Verfasser und den Verlag.

Fues.

Radioaktivität, von Prof. Dr. K. PRZIBRAM. Sammlung Göschen. 142 Seiten. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1932. Preis M. 1.62.

Der Verlag der Sammlung Göschen kann zu dieser neuen Ausgabe der „Radioaktivität" aufrichtig beglückwünscht werden. In der Persönlichkeit von KARL PRZIBRAM hat er einen Bearbeiter gefunden, der als langjähriges Mitglied des Wiener Instituts für Radiumforschung das heute schon so vielverzweigte Gebiet der Radioaktivität in allen seinen Teilen beherrscht und dementsprechend darzustellen versteht. Es ist erstaunlich, welche Fülle von Belebung dem Leser in dem knappen Rahmen eines Göschenbändchens geboten wird.

Die Einteilung geschieht in 5 Hauptkapiteln: 1. Wesen der Radioaktivität, 2. Die Strahlungen der radioaktiven Stoffe, 3. Messmethoden, 4. Systematik der radioaktiven Elemente, 5. Die Verbreitung der Radioaktivität und ihre Bedeutung in Wissenschaft und Praxis.

Als Anhang sind 12 Tabellen angeführt, die die Radioelemente, die Konstanten ihrer Strahlungen, ihre Halbwertszeiten usw. noch einmal übersichtlich zusammenfassen.

Das Buch ist absolut modern. Der Leser findet ebensowohl eine kurze Erörterung über die Feinstrukturen der α-Strahlen, die wellenmechanische Behandlung des α-Strahlenzerfalls, die Entdeckung des Neutrons, wie eine klare und erschöpfende Darstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Strahlen und der Substanzen.

Mit Recht wird heute oft darüber geklagt, dass der hohe Preis der Bücher es nur noch einem kleinen Kreise Gutsituierter erlaubt, sie anzuschaffen. Für M. 1.62 kann hier jeder an dem Gebiet Interessierte ein der schärfsten Kritik standhaltendes kleines Lehr- und Nachschlagebuch erwerben. Mögen recht viele von dieser Gelegenheit Gebrauch machen. *Otto Hahn.*

Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, von W. KUHN und K. FREUDENBERG. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. VIII, 3. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932. Preis brosch. M. 12.80.

Im ersten Kapitel, das zugleich als Einleitung gedacht ist, behandeln die Verfasser, ausgehend von den ersten Beobachtungen am Quarz und an Terpentinöl Definition und Mass des Drehungsvermögens und anschliessend gruppenweise die verschiedenen optisch-aktiven Verbindungen mit Atom- und Molekülasymmetrie. Raum- und Projektionsformeln werden erläutert. Es folgt ein Abschnitt über die Stabilität der Komponenten, die Deutungsmöglichkeiten des Racemisierungsvorgangs und über die skalaren und vektoriellen Eigenschaften von Racematen und optischen Antipoden.

Den Schluss des Kapitels bildet die Beschreibung der Trennung von Racematen. Unter den erfolgreichen Experimentatoren, denen es gelungen ist, Objekte mit optischem Drehungsvermögen darzustellen, vermisst man den Namen ZOCHER.

Im zweiten Kapitel wird die optische Drehung als zirkulare Doppelbrechung charakterisiert und gezeigt, dass das Drehungsvermögen erklärt werden kann, wenn Vernachlässigungen, die bei der Theorie gewöhnlicher optischer Erscheinungen statthaft sind, unterbleiben. Es folgen die ersten empirischen Ansätze zur Erfassung der Rotationsdispersion, der COTTON-Effekt und die quantitativen Ansätze von

Drude, die den Zusammenhang zwischen Zirkulardichroismus und zirkularer Doppelbrechung zeigen.

Im dritten Kapitel geben die Verfasser einleitend eine Übersicht über die Theorien der optischen Drehung, schildern dann die physikalische Bedeutung des optischen Drehungsvermögens im Anschluss an Born und Oseen, und geben einen Auszug aus ihren eigenen bedeutungsvollen Arbeiten, die über die Ergebnisse der genannten Forscher weit hinausreichend, auch den Zirkulardichroismus umfassen und vor allem eine einfache und anschauliche Darstellung des Drehungsvermögens liefern. Besonders wertvoll sind diese Ausführungen dadurch, dass die Verfasser bei jeder strengen Beweisführung immer von einfachen anschaulichen Grundvorstellungen ausgehen und jedes Ergebnis durch Heranziehung von Modell und Experiment erklären und erhärten. Den Abschluss des Kapitels bildet der Hinweis auf die wellenmechanische Behandlung der optischen Aktivität.

Im Schlusskapitel werden die Beziehungen zwischen Drehung und chemischer Konstitution behandelt. Als einzige zuverlässige Methode der relativen Konfigurationsbestimmung bezeichnen die Verfasser die chemische, weisen aber gleichzeitig darauf hin, dass ihr Anwendungsbereich begrenzt ist, so dass sich die Entwicklung weiterer Methoden als notwendig erwies, die im Vergleich physikalischer und chemischer Eigenschaften, insbesondere auch der optischen Drehung selbst, bestehen.

Immer wenn Forscher sich entschliessen, ein Gebiet zusammenfassend darzustellen, das sie jahrelang mit Erfolg bearbeitet und selbst entscheidend gefördert haben, kann man auf besonders gut durchdachte, aus dem experimentellen Leben heraus geschaffene Darstellungen rechnen. Selten hat sich diese Erwartung in so hohem Masse erfüllt wie bei der vorliegenden Monographie, deren Studium für die speziellen Fachleute einen hohen Genuss, für den intensiv interessierten Chemiker eine Quelle von Anregungen und für den Studenten ein ungewöhnliches Mass an Belehrung mit sich bringt. *Mark.*

Stereochemie, von Prof. Dr. Stefan Goldschmidt. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. IV. 311 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933. Preis brosch. M. 27.80, geb. M. 29.—.

Über Stereochemie sind in den letzten zwei Jahren drei zusammenfassende Darstellungen erschienen, nachdem lange Zeit hindurch das klassische Buch Werners das Gebiet allein beherrscht hatte. Die Notwendigkeit einer neuen Bearbeitung der Stereochemie ergab sich aus den vielseitigen Fortschritten, welche durch Anwendung neuer chemischer und physikalischer Methoden im Laufe der Jahre erzielt worden waren.

Während das umfangreiche Handbuch von Freudenberg den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse mit möglichster Vollständigkeit zu fixieren trachtet und in erster Linie für die Bedürfnisse desjenigen bestimmt ist, der selbst tätig über stereochemische Probleme arbeitet, ist das vorliegende Goldschmidtsche Buch — im Rahmen des grossen Hand- und Jahrbuches der chemischen Physik — zum grossen Teil Lehrbuch. Allerdings darf ihm nachgesagt werden, dass es diese Aufgabe nicht nur in der didaktischen Richtung vorzüglich erfüllt, sondern auch durch sehr sorgfältige Behandlung der Literatur und durch eine sehr weitgehende Berücksichtigung konkreter Zahlenangaben erheblich überschreitet. Ganz vorzüglich durchüberlegt und ausgeführt sind eine Reihe von perspektivischen Darstellungen, die

zweifellos in die Literatur und in die Vorlesungen übergehen werden; z. B. Fig. 34 auf S. 71 oder Fig. 43 auf S. 126.

Über die Einteilung des Stoffes ist nicht viel zu sagen; sie ist eigentlich von selbst gegeben und z. B. auch in dem dritten, hierher gehörigen Buch von G. Wittig, das im gleichen Verlag im Jahre 1930 erschienen ist, nicht viel anders.

Ein allgemeines Kapitel enthält eine kurze Aufzählung der Methoden zur Bestimmung von Raumformeln; es zeichnet sich durch eine besonders gleichmässige Gewichtsverteilung insofern aus, als chemische und physikalische Hilfsmittel mit der gleichen Kritik und Sachkenntnis behandelt werden. Dann folgt die Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen mit der optischen Aktivität an der Spitze. Das III. Kapitel enthält die Stereochemie der Stickstoffverbindungen, das IV. die der übrigen Elemente. Ein kurzer Abschnitt ist den neuen Ergebnissen von Kuhn und Freudenberg über die modellmässige Erfassung der optischen Aktivität gewidmet (er hätte sich vielleicht in das II. Kapitel organischer eingefügt). Den Abschluss bilden zwei Abschnitte über die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den räumlichen Bau und über Stereochemie und Kristallbau.

Als besonderer Vorteil muss bei der ganzen Darstellung die enge Verknüpfung von Physik und Chemie empfunden werden, die wohl für jeden klar werden lässt, dass hier durchaus kein Gegensatz besteht, sondern nur ein Zusammenklingen der verschiedenartigen Ergebnisse.

Die Mitarbeiter an dem Eucken-Wolfschen Hand- und Jahrbuch werden diesen IV. Band mit dem Gefühl aus der Hand legen, dass er für ihre weiteren Beiträge ein nicht leicht einzuhaltendes Niveau fixiert und sich erneut freuen, dass sie an dem so schönen und grosszügigen Werk mitarbeiten dürfen. *H. Mark.*

Die chemische Analyse: Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen, unter besonderer Berücksichtigung der legierten Stähle, von J. Kassler. 156 Seiten. Ferdinand Enke, Stuttgart 1932. Preis brosch. M. 17.80, geb. M. 19.60.

Der Verfasser bringt in seinem Buch ausgewählte Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen, die er zum grössten Teil selbst in langjähriger Tätigkeit als Chemiker eines modernen Edelstahlwerkes kennengelernt, erprobt oder verbessert hat. Ausser den Bestimmungsverfahren der ständigen Eisenbegleiter werden diejenigen der Schwermetalle *Cr, Wo, Mo, V, Ti, U, Ta* eingehend geschildert, dazu kommen die Verfahren zur Bestimmung von *Al, B, Ce, Be* und andere sowie von N_2 und O_2. In einem grösseren Abschnitt werden die Analysengänge bei der Untersuchung der in den Stahlwerken benötigten Ferrolegierungen, des Aluminiums und der Stellite beschrieben. Auch die Mikroanalyse wird berücksichtigt.

Das Buch bringt in kurzer, klarer Fassung nur erprobte Methoden, die Bedeutung richtiger Probenahme wird hervorgehoben. Wenn zur Bestimmung eines Elements mehrere Verfahren geschildert werden, so sind die einzelnen gegeneinander abgewertet, ihr Anwendungsbereich eingegrenzt, auf Störungsreaktionen, verursacht durch Begleitelemente oder angewendete Reagenzien, wird aufmerksam gemacht.

Das Schwergewicht der ganzen Abhandlung liegt bei den Bestimmungsverfahren der Schwermetalle und seltenen Elemente; hier steht dem Verfasser durch seine berufliche Tätigkeit eine aussergewöhnliche Erfahrung zur Verfügung, die durch

die Arbeiten anderer Forschungsstätten vorteilhaft erweitert ist. Wenn man daher auch von einem Mangel an brauchbarem Schrifttum auf diesem Gebiet nicht sprechen kann, so bildet diese Neuerscheinung doch ein gutes Arbeitsbuch für das Hüttenlaboratorium und eine begrüssenswerte Erweiterung des Rüstzeugs für den Edelstahlwerker. *Diepschlag.*

Der **Chemie-Ingenieur.** Ein Handbuch der physikalischen Arbeitsmethoden in chemischen und verwandten Industrie-Betrieben. Herausgegeben von A. Eucken und M. Jakob. Bd. II: Physikalische Kontrolle und Regulierung des Betriebs. 1. Teil: Kontroll- und Regulier-Einrichtungen, bearbeitet von P. Gmelin und J. Krönert. 208 Seiten mit 229 Figuren im Text. Preis brosch. M. 17.—, geb. M. 18.60. 2. Teil: Mengenmessungen im Betrieb, bearbeitet von R. Witte und E. Padelt. 274 Seiten mit 221 Figuren im Text. Preis brosch. M. 26.—, geb. M. 27.60. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.

1. Teil. Was der 1. Teil ungefähr enthält, zeigt der folgende Auszug aus der Inhaltsangabe:

Kapitel I. Allgemeines über Kontrolle und Regulierung des Betriebs. Kapitel II. Gemeinsame Einrichtungen zur Kontrolle des Betriebs (Registrier-, Zähl- und Fernmessvorrichtungen). Kapitel III. Gemeinsame Einrichtungen für die Regulierung des Betriebs (Alarm- und Meldevorrichtungen, Relais und selbsttätige Regelvorrichtungen).

Das Buch ist eine ausserordentlich wertvolle Zusammenfassung von Material, das in Veröffentlichungen und Zeitschriften aller Art und aller Länder, in Patentschriften und Firmenkatalogen zerstreut ist. Die Darstellung ist sehr geschickt. Es wird in der Regel mit ein paar Worten und an Hand einer schematischen Abbildung die zugrunde liegende physikalische Erscheinung besprochen. Dann werden die ausgeführten Messgeräte, von denen Schnitte oder Abbildungen beigegeben sind, beschrieben. Endlich wird der Vorteil oder Nachteil gegenüber anderen Gerätetypen, die demselben Zweck dienen, ebenso die Vorsichtsmassregeln beim Gebrauch des Geräts und überhaupt alles das besprochen, was man wissen muss, wenn man die Methode benützen will oder sich zwischen verschiedenen Methoden zu entscheiden hat.

Betonen möchte ich, dass der Ausdruck überall klar und einfach ist, ein Vorzug, den man leider vielen deutschen Büchern nicht nachsagen kann. Es scheint mir auch, dass die Verfasser es sehr gut verstanden haben, einen Mittelweg zu gehen zwischen der Darstellung eines Spezial-Handbuchs, das Vollständigkeit und möglichst eingehende Beschreibung erstrebt, und einer mehr enzyklopädischen Darstellung, die nur eine Übersicht über das Gebiet geben will.

2. Teil. Der 2. Teil bezieht sich auf folgende Gegenstände:

Kapitel IV. Allgemeines zur Mengen- und Mengenstrommessung. Kapitel V. Wägeverfahren. Kapitel VI. Volumetrische Mengenmessverfahren. Kapitel VII. Dynamische Verfahren zur Mengen- und Mengenstrommessung.

Der 2. Abschnitt (Kapitel V) von etwa 75 Seiten ist eine Monographie über alle Arten von wissenschaftlichen und technischen Waagen und Wägemethoden. Er behandelt einfache und zusammengesetzte Waagen, selbsttätige Waagen oder solche mit selbsttätigen Hilfsvorrichtungen, wichtige Konstruktionselemente, Prüfung von Waagen und die Messgenauigkeit, die sich mit den einzelnen Waagen

erzielen lässt. Der 3. Abschnitt (Kapitel VI) bespricht die verschiedenen unmittelbaren volumetrischen Verfahren, z. B. mit geeichten Gefässen und mit selbsttätig sich umschaltenden Messräumen (z. B. Gasuhr), dann mittelbare volumetrische Verfahren, z. B. Zusatz von irgendwelchen Fremdstoffen und nachherige Bestimmung der Konzentration, endlich Wegmessverfahren, z. B. Flügelrad bei Flüssigkeits- oder Gasströmung. Mit den „dynamischen Verfahren zur Mengen- und Mengenstrommessung" des letzten Abschnitts (Kapitel VII) sind z. B. gemeint Methoden zur Bestimmung der Durchflussmenge durch Staugeräte, Venturirohr, durch Hitzdrahtanemometer und ähnliches; dabei wird natürlich auch auf die Methode der Druckmessung ausführlich eingegangen.

Dieser 2. Teil hat viel mehr als der 1. Teil den Charakter einer Spezialdarstellung, einer möglichst vollständigen Zusammenfassung alles dessen, was auf dem Gebiet der Mengenmessung bekannt ist. Alle in Betracht kommenden Geräte und Verfahren sind sehr eingehend besprochen unter besonderer Erörterung der erreichbaren Messgenauigkeit. Im Zusammenhang damit steht eine viel mehr ins Einzelne gehende Darstellung, die sich nicht damit begnügt, die Verfahren nur in grossen Zügen zu besprechen, sondern alles bringen will, was beim praktischen Gebrauch zur Erzielung höchster Genauigkeit dienen kann. Klar ist die Darstellung aber auch in diesem Teil.

Man kann vielleicht das Urteil über den ganzen Band, wenn man sich vor einer kleinen Übertreibung nicht scheut, dahin zusammenfassen, dass er auf dem in Betracht kommenden Gebiet dem Industriechemiker alles das bringt, was er braucht, aber sonst nirgends findet, und zwar weder in den Lehrbüchern der Physik noch in solchen der Maschinenlehre noch der mechanischen Technologie. Es ist ja tatsächlich erstaunlich und unerfreulich, dass z. B. die Messung von Durchflussmengen (des Mengenstroms) bei Flüssigkeiten, Dämpfen und Gasen, die eine grundlegende Aufgabe der Technik bildet, durch die meisten Lehrbücher der Physik, und zwar auch sehr ausführliche, nicht einmal oder gerade eben berührt wird.

Ich möchte deshalb die beiden Teile, die, nebenbei gesagt, einzeln käuflich sind, nicht nur dem physikalischen Chemiker und chemischen Technologen, für die sie in erster Linie bestimmt sind, empfehlen, sondern auch denen, die mechanische Technologie oder auch Physik für Zuhörer vortragen, unter denen sich Chemiker oder Maschineningenieure befinden. Die letzteren werden in diesen beiden Büchern eine Menge Anordnungen und Verfahren finden, die sich als Beispiele für die Anwendung physikalischer Gesetze sehr viel besser eignen als manche andere, für deren Beibehaltung im physikalischen Unterricht eine jahrzehntelange Tradition die einzige Entschuldigung bildet. *J. Zenneck.*

The free energees of some organic compounds, von George Sutton Parks, Assoc. Prof., Stanford Universität und Hugh Martin Huffman, Assist. Prof., California Institut of Technology. American chemical Society Monograph-series. 251 Seiten. The chem. Catalog Co., inc., New York 1932.

Das Buch stellt wohl die ersten konsequent durchgeführten Versuche dar, die Thermodynamik auf die organische Chemie anzuwenden, aus thermischen Daten, Gleichgewichten und (seltener) elektromotorischen Kräften die freie Energie von gut untersuchten organischen Verbindungen und deren Umsetzungen zu berechnen.

Es ist überraschend, ein wie reiches Material an Gleichgewichtsmessungen zwischen organischen Körpern in den letzten Jahren zusammengebracht ist, meist in Amerika.

Dass die Verfasser sich genau an die Nomenklatur und Denkweise der Schule von LEWIS und RANDALL halten, ist selbstverständlich; aber sie leiten die Sätze und Symbole, die sie benutzen, so klar ab, dass die Lektüre des Buches auch für solche Leser, die nicht an jenes Schema gewöhnt sind, keinerlei Schwierigkeiten macht, ja die Vorzüge jener Denk- und Schreibweise deutlich hervortreten. Das NERNSTsche Wärmetheorem ist von PLANCK und LEWIS entropisch abgewandelt („third law"), und die Entropie der Verbindungen und Elemente spielt in den Ausführungen eine grosse Rolle. Die Grösse, aus Molarwärmen bei tiefen Temperaturen rechnerisch und graphisch abgeleitet, kann in additive und wenige konstitutive Faktoren zerlegt werden und gibt im Verein mit der Wärmetönung direkt die freie Energie. Mit Recht weisen die Verfasser immer wieder darauf hin, dass das Zahlenmaterial an Verbrennungswärmen qualitativ und quantitativ unzureichend ist. Wer die Arbeitsweise der Verfasser an einem typischen und wichtigen Beispiel kennen lernen will, lese den Abschnitt über Methanol, wo erst nach den neuesten Bestimmungen der Verbrennungswärmen eine vollkommene Übereinstimmung zwischen der nach dem dritten Hauptsatz berechneten freien Energie und den beobachteten Gleichgewichtskonstanten erreicht worden ist. Die Verfasser bringen nicht nur sehr viel, uns zum Teil schwer zugängliches Material, sondern sichten dasselbe auch mit ausgezeichneter Kritik. Häufig schätzen sie Werte für die freie Energie und damit für Umsetzungsmöglichkeiten in technisch wichtigen Systemen. Das reichhaltige und vielseitige Buch sei Organikern und Physikochemikern auf das wärmste empfohlen. *W. A. Roth.*

Das Vorkommen der chemischen Elemente auf der Erde, von GEORG BERG. 204 Seiten. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1932. Preis brosch. M. 15.—, geb. M. 17.50.

Vor einigen Monaten wurde an dieser Stelle[1]) das Buch von H. v. KLÜBER über „Das Vorkommen der chemischen Elemente im Kosmos" angezeigt und dabei erwähnt, dass ein zweiter, die notwendige Ergänzung bildender Teil über „Das Vorkommen der chemischen Elemente auf der Erde" später erscheinen würde. Nach erfreulich kurzer Zeit liegt nunmehr auch dieser Band vor. Seine Bearbeitung wurde einem Geologen anvertraut, in der richtigen Erwägung, dass die Mehrzahl der Probleme, die sich an das irdische Vorkommen der Elemente knüpfen, in das Arbeitsgebiet der Geologie fallen, während Wissenschaften wie die physikalische Chemie, die Radioaktivität, die Erdbebenforschung usw. nur Hilfsdienste leisten können.

Der erste und umfangreichste Teil des Buches behandelt das Vorkommen der Elemente in dem uns zugänglichen Teil der Erde. Hier steht der Autor auf dem festen und ihm als einer bekannten Autorität besonders wohlvertrauten Boden der geologischen Tatsachen, und schildert in inhaltsreichen, angenehm lesbaren Kapiteln die chemische Zusammensetzung der Erstarrungsgesteine, ihrer Begleitmassen und Verwitterungsprodukte, und der Sedimente. Bei der Besprechung der Atmosphäre muss er sich notgedrungen auf die wissenschaftliche Literatur aus

---

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **160**, 126. 1932.

anderen Fachgebieten stützen; hier hätte etwas deutlicher gesagt werden sollen, dass die gebrachten Zahlenwerte über die Abnahme der Konzentration des Sauerstoffs und Stickstoffs mit der Höhe bis jetzt nur auf Grund recht unsicherer Annahmen errechnet und nicht experimentell bestimmt worden sind[1]). Nicht zutreffend ist die Angabe (S. 102), dass die Existenz des Heliums in den äussersten Schichten der Atmosphäre durch eine ihm zugehörige Nordlichtlinie festgestellt worden sei; an Stelle dessen hätte die Identifizierung der grünen Nordlichtlinie mit einer Sauerstofflinie erwähnt werden sollen.

Der zweite Hauptteil behandelt die Zusammensetzung des Erdinnerns, wobei vornehmlich die bekannten Goldschmidtschen Ansichten über die Verteilung der lithophilen, chalkophilen und siderophilen Elemente auf die verschiedenen Schichten der Erde referiert werden. Der Schlussabschnitt beschreibt den „geochemischen Lebenslauf" der einzelnen Elemente, worunter das „Schicksal" verstanden wird, „das ein Element bei den geologischen Vorgängen der Gesteinsdifferentiation, der Verwitterung und der Sedimentation erlebt". Für dieses Schicksal ist vor allem der chemische Charakter der Elemente verantwortlich; dementsprechend ordnet der Autor das Gebiet hier nach den Gruppen des natürlichen Systems, und gerade in diesem Teil des Buches wird daher jeder Chemiker vieles ihn interessierende und anderweitig nicht so übersichtlich Dargestellte finden. Das Werk sei nicht zuletzt dieses Schlusskapitels wegen, das ein grosses Material in knapper Fassung bringt, allen geologisch interessierten Chemikern bestens zur Lektüre empfohlen.

F. Paneth.

---

[1]) Dass die jetzige Darstellungsweise zu Missverständnissen führen kann, geht aus einer Besprechung des Buches hervor (Ch. Ztg. **56**, 1015. 1932), in der betont wird, dass diese Konzentrationsverschiebung wichtig, ihre Gründe aber unbekannt seien. In Wahrheit liegt es genau umgekehrt: Die Gründe, warum es so sein könnte, sind bekannt, aber ob es wirklich so ist, das ist völlig unsicher.
